

SÉRIE A, N° 746

N° D'ORDRE :

1519

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

E. CHABLAY

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

1^{re} THÈSE. — SUR L'EMPLOI DES MÉTAUX-AMMONIUMS EN CHIMIE ORGANIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *septembre* 1913 devant la Commission d'Examen.

Président : M. HALLER.

Examineurs { MM. JOANNIS.
JANET

LAVAL

L. BARNÉOUD ET C^{ie}, IMPRIMEURS

1913



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552007_0050

SÉRIE A, N° 746

N° D'ORDRE :

1519

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

E. CHABLAY

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

1^{re} THÈSE. — SUR L'EMPLOI DES MÉTAUX-AMMONIUMS EN CHIMIE ORGANIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Soutenues le

1913 devant la Commission d'Examen.

Président : M. HALLER.

Examineurs { MM. JOANNIS.
JANET.

LAVAL

L. BARNÉOUD ET C^{ie}, IMPRIMEURS

1913

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... P. APPELL, *Profess.* Mécanique analytique et mécan. céleste

Doyen honoraire G. DARBOUX. — Géométrie supérieure

Profess. honoraires. { Ch WOLF
J. RIBAN.

<i>Professeurs</i>	LIPPMANN	Physique
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ	Phys.mathém.et calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supér. et algèbre supérieure
	Y. DELAGE	Zoologie,anatomie,physiologie compar.
	G. BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique —
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.	
CAULLERY	Zoologie (Évolution des êtres organisés)	
C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.	
G. URBAIN.....	Chimie.	
EMILE BOREL	Théorie des fonctions.	
MARCHIS	Aviation.	
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.	
G. PRUVOT.....	Zoologie, anatomie, physiol. comparée	
MATRUCHOT.....	Botanique.	
ABRAHAM.....	Physique.	
CARTAN.....	Calcul différentiel et calcul intégral.	
Cl. GUICHARD.....	Mathématiques générales.	
N.....	Application de l'analyse à la géométrie.	
N.....	Histologie.	

<i>Professeurs-adjoints.</i>	PUISEUX	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND..	Géologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés.

Secrétaire D. TOMBECK.

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS

A MONSIEUR JOANNIS

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Hommage de respectueuse gratitude.

PREMIÈRE THÈSE

SUR L'EMPLOI DES MÉTAUX-AMMONIUMS EN CHIMIE ORGANIQUE

INTRODUCTION

Les remarquables phénomènes de coloration qui se produisent lorsqu'on met en contact un métal alcalin avec du gaz ammoniac liquéfié ont depuis longtemps attiré l'attention des chimistes et un grand nombre de communications ont été faites à ce sujet par différents auteurs. Je me bornerai seulement à donner au début de ce travail une bibliographie restreinte de leurs travaux avec quelques considérations générales sur les métaux-ammoniums.

Dès 1864, Weyl publia dans les « Annales de Poggendorff » (tome CXXI, page 108 et tome CXXIII, page 360) ses résultats concernant l'action de l'ammoniac liquéfié sur les métaux alcalins. Il en remarqua l'action dissolvante, la coloration bleue indigo et la couleur rouge à l'aspect métallique ; ces divers phénomènes le conduisirent à penser qu'il ne s'agissait pas seulement d'une simple dissolution, mais qu'il devait y avoir combinaison chimique entre les deux corps. Il chercha alors à établir la formule de ce composé, mais sa méthode et ses appa-

reils étaient si défectueux qu'il ne put donner de résultats probants sur la nature de ces fragiles combinaisons.

Seely s'est occupé de la même question ; les résultats de ses recherches l'amènent à conclure qu'il y a dissolution pure et simple du métal alcalin et il combat les résultats de Weyl.

Enfin Gore, dans une Communication (*Phil. mag.*) (tome XLIV, page 315) où il parle de l'action du gaz ammoniac liquéfié sur un assez grand nombre de substances, fait observer que le potassium et le sodium semblent s'y dissoudre ; il signale le phénomène sans s'y arrêter et le considère comme une simple dissolution. Weyl et Seely ont aussi étudié l'action des ammoniums alcalins sur divers corps, et ils sont dans la plupart des cas en aussi complet désaccord que sur la composition de ces ammoniums. En ce qui concerne notamment les expériences de Weyl sur la découverte de l'ammonium, Seely en combat toutes les conclusions.

Weyl, d'ailleurs, pour faire une expérience se servait comme appareil d'un simple tube de Faraday, ce qui ne lui permettait pas de recueillir les gaz pouvant se former au cours d'une réaction.

Tel était l'état de la question lorsque M. Joannis reprit l'étude de l'action de l'ammoniac liquide sur les métaux alcalins. Par ses brillantes recherches où il appliqua si judicieusement les phénomènes de dissociation il montra que, dans certaines conditions de température et de pression bien déterminées, le gaz ammoniac forme avec le sodium et le potassium des combinaisons chimiques définies. Il en établit la composition et la constitution ; contrairement aux assertions des auteurs précédents, il montra que le sodammonium et le potassammonium sont des solides et non des liquides rouges, et que la liqueur bleue indigo est une solution de ces solides rouges dans l'ammoniac liquide. MM. Otto Ruff et Geisel ⁽¹⁾ ont entrepris une série d'expériences dans le but de montrer la non-existence du so-

1. Otto Ruff et Geisel (*Ber. der deutsch. ch. ges.*, t. 39, 1906, page 828).

dammonium et du potassammonium. Leurs conclusions ont été infirmées par une réplique de M. Joannis (1) à la suite de laquelle on peut affirmer que les métaux-ammoniums sont bien des combinaisons d'ammoniac et des métaux alcalins correspondants, dérivant de l'ammonium (AzH^4)².

Vers 1898 Moissan, s'inspirant des travaux de M. Joannis, étudia et établit la composition de différents métaux-ammoniums alcalins et alcalino-terreux. Le lithium-ammonium étudié vers la même époque par M. Guntz, le rubidium, le caesium et le calcium-ammoniums sont connus depuis les travaux de Moissan. MM. Guntz, Mentrel et Roederer ont également étudié le baryum et le strontium-ammoniums. Tous ces auteurs les considèrent comme des combinaisons chimiques définies.

Bien que la question des métaux-ammoniums fût ainsi mise au point, un nombre de chercheurs relativement restreint, s'occupèrent des réactions chimiques fournies par ces composés. C'est encore à M. Joannis que nous devons l'étude de la grande majorité de ces réactions ; le premier il les étudia d'une façon précise et rigoureuse. Les perfectionnements qu'il apporta dans les méthodes et les appareils lui permirent d'effectuer un grand nombre d'expériences avec un très haut degré d'exactitude : toutes ses recherches sont du domaine de la chimie minérale.

Il en est de même des travaux de M. Hugot, son élève, qui étudia l'action du sodammonium et du potassammonium sur quelques métalloïdes : iode, soufre, phosphore, arsenic, sélénium, tellure.

Moissan utilisa les métaux-ammoniums qu'il venait de découvrir dans l'étude de quelques réactions dont les principales sont celles fournies par l'hydrogène sulfuré, l'acétylène, le chlorure d'ammonium. Cette dernière expérience avait pour but d'isoler l'ammonium. M. Lebeau prépara également des arsénures alcalins et l'arséniure de calcium par l'action de l'hydrogène arsénié sur les métaux-ammoniums correspondants. Enfin MM. Guntz, Mentrel et Rengade ont également étudié un cer-

1. Joannis (*Ann. de Chim. et Phys.*, 8^e série, t. 11, mai 1907).

tain nombre de réactions fournies par les ammoniums alcalins ou alcalino-terreux.

Les résultats très encourageants obtenus en chimie minérale, permettaient d'espérer que l'emploi des métaux-ammoniums en Chimie organique donnerait lieu à des réactions intéressantes. M. Paul Lebeau, qui commença cette étude presque en même temps que moi et l'abandonna ensuite momentanément, l'avait fort bien compris. Ces ammoniums étant des combinaisons facilement dissociables réagissent souvent comme le métal alcalin dont elles sont formées ; dans d'autres cas, au contraire, on obtient à la fois les réactions de l'ammoniac et du métal alcalin, c'est-à-dire des réactions caractéristiques de la molécule du métal ammonium. Or en Chimie Organique les réactions fournies par les métaux alcalins sont excessivement nombreuses et tout le monde sait également qu'elles sont souvent aussi complexes que variées. L'action brutale du sodium ou du potassium sur l'édifice fragile qui constitue généralement la molécule d'un corps organique donne lieu, dans la plupart des cas, à des réactions secondaires très compliquées accompagnées souvent d'une destruction plus ou moins complète de la matière. Par exemple, il est impossible de préparer l'allylate de potassium ou le glycol monopotassé par l'action du potassium métallique sur ces alcools ; même en refroidissant, l'action est tellement violente que le métal prend feu ; il se produit une explosion accompagnée d'une carbonisation de la matière. On peut, au contraire, arriver au but en employant le potassammonium qui fournit tout à la fois une réaction énergique et douce sans donner lieu au moindre phénomène de polymérisation ou de destruction.

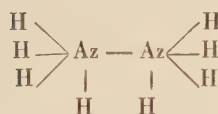
La caractéristique des réactions fournies par les métaux-ammoniums peut se résumer comme il suit : 1° ils réagissent partout où les métaux alcalins seuls peuvent le faire ; 2° ils fournissent en outre des réactions que ces métaux sont incapables de donner dans les conditions ordinaires.

De plus, leur aptitude particulière à réagir à basse température, (depuis — 80° jusqu'à la température ordinaire) en fait des auxiliaires particulièrement précieux dans les cas si nom-

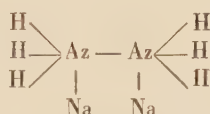
breux où l'on ne peut se rendre maître de l'action par trop violente des métaux alcalins.

FORMULES DE CONSTITUTION DES MÉTAUX-AMMONIUMS.

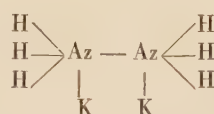
Pour le sodammonium et le potassammonium la formule la plus simple, telle que la donne l'analyse, correspond à AzH^3Na pour le premier, et AzH^3K pour le second. Mais si on envisage ces combinaisons comme des produits de substitution de l'ammonium hypothétique $(AzH^4)^2$, on doit leur donner des formules qui soient d'accord avec la pentavalence de l'azote et les représenter par les schémas suivants :



Ammonium



Sodammonium

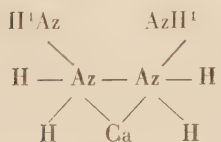


Potassammonium

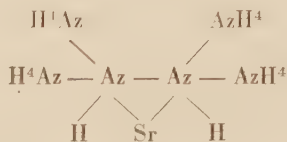
Ces considérations théoriques ont d'ailleurs été justifiées par les expériences de M. Joannis qui a déterminé les poids moléculaires de ces ammoniums ; ces poids moléculaires correspondent bien aux formules $Az^2H^6Na^2$ et $Az^2H^6K^2$. Les autres métaux-ammoniums alcalins dont l'existence a été signalée par divers auteurs, c'est-à-dire les composés du lithium, du coesium et du rubidium ont une composition analogue à celle trouvée par M. Joannis pour le sodammonium et le potassammonium et probablement aussi une même constitution, quoique ce point n'ait pas été étudié. Pour les alcalino-terreux les formules sont différentes. Moissan a trouvé $(AzH^3)^4Ca$ pour le calcium-ammonium. MM. Guntz et Mentrel $(AzH^3)^6Ba$ pour le baryum-ammonium, et M. Roederer $(AzH^3)^6Sr$ pour le strontium-ammonium.

Ces formules montrent que le type de ces ammoniums est plus compliqué ; on peut représenter d'ailleurs ces formules

par les schémas suivants qui les rattachent encore au type ammonium $\text{AzH}^4 - \text{AzH}^4$.



Calcium-ammonium



Strontium-ammonium

J'écris quelquefois dans mes réactions les formules les plus simples $\text{AzH}^3.\text{Na}$ et $\text{AzH}^3.\text{K}$; mais il est bien entendu que les véritables formules du sodammonium et du potassammonium sont $\text{Az}^2\text{H}^6\text{Na}^2$ et $\text{Az}^2\text{H}^6\text{K}^2$.

Avant d'exposer les résultats auxquels ce travail m'a conduit je tiens à adresser à mon Maître, M. Joannis, l'expression de ma profonde gratitude et de ma très sincère reconnaissance, non seulement pour m'avoir donné l'idée de ce travail, mais encore pour la bienveillance avec laquelle il a toujours mis à ma disposition, dans une mesure très large, les ressources de son laboratoire. C'est lui qui m'a initié à la manipulation très délicate des métaux-ammoniums et, pour tous ceux qui connaissent ses remarquables travaux, il n'est pas douteux que je ne pouvais être mieux placé pour mener à bonne fin un tel travail.

J'adresse également tous mes remerciements à M. le professeur Haller, Membre de l'Institut, pour l'accueil bienveillant qu'il m'a toujours réservé, et pour les précieux conseils qu'il m'a souvent donnés en Chimie Organique.

Ce travail est divisé en quatre parties :

- I. — *Préparation et liquéfaction du gaz ammoniac pur et sec. — Méthodes générales et appareils employés.*
- II. — *Action des métaux-ammoniums sur les dérivés halogénés des Carbures de la série grasse. — Application au dosage des halogènes dans les composés organiques.*

- III. — *Action des métaux-ammoniums sur les Alcools. — Application à la préparation des Alcoolates métalliques.*
- IV. — *Action des métaux-ammoniums sur les amides et les éthers-sels. — Préparation des alcools primaires.*
-

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION ET LIQUÉFACTION DU GAZ AMMONIAC PUR ET SEC. MÉTHODES GÉNÉRALES ET APPAREILS EMPLOYÉS

I. — PRÉPARATION ET LIQUÉFACTION DU GAZ AMMONIAC PUR ET SEC.

L'ammoniac a été préparé en décomposant le chlorure d'ammonium pur du commerce par une lessive de soude à 36° B. (1 litre de lessive de soude pour 500 gr. d' AzH^4Cl) dans un ballon de 5 à 6 litres de capacité.

Le gaz se rend d'abord dans deux flacons A et B refroidis par de l'eau, où se condense la majeure partie de la vapeur d'eau entraînée, puis dans deux éprouvettes E et E' contenant : la première, de la soude récemment fondue ; la deuxième, du sodium en fils.

Le gaz ainsi desséché peut alors être liquéfié.

Au laboratoire de M. Joannis, nous avons liquéfié le gaz, au début, en le faisant passer dans un serpentín en verre S entouré d'une bouillie de CO^2 solide et d'acétone (fig. 1) ; ce serpentín était lui-même contenu dans un vase Dewar non argenté, auquel il était soudé, en deux endroits A et B, par sa partie inférieure. Le liquide descendant dans le serpentín se rendait dans des tubes de verre (C) d'une contenance de 30 à 40 cc. et refroidis à — 78° ; l'ammoniac était conservé dans ces tubes scellés, au contact de bâtons de soude récemment fondue et de quelques fragments d'amidure de sodium. On préparait environ une vingtaine de ces tubes, chaque fois.

Ce procédé de liquéfaction de l'ammoniac, quoique très bon, présente quelques inconvénients : il ne faut pas que la température du serpentín descende au-dessous de -78° car souvent AzH^3 se solidifie et obstrue l'appareil, ce qui oblige à surveiller d'assez près la température du mélange réfrigérant. En outre la chaleur dégagée par la liquéfaction du gaz fait parfois bouillir très vivement le mélange carbonique et le fait déborder par dessus le vase Dewar.

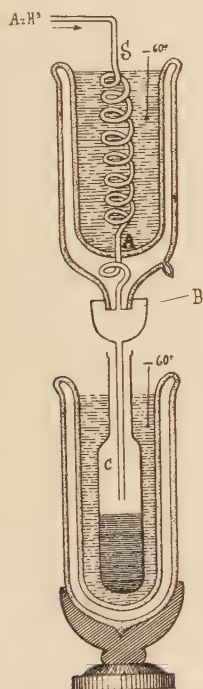


Fig. 1.

Il faut donc pour cette préparation une surveillance ininterrompue. Le scellage des tubes demande aussi une certaine habitude, car ils explosent fréquemment une fois revenu à la température ordinaire, lorsqu'une trace d'air y est restée enfermée.

Enfin l'inconvénient principal est que, étant donnée leur fai-

ble capacité, on est obligé de les changer au cours d'une expérience si cette dernière exige une quantité d'ammoniac supérieure à celle enfermée dans ces tubes.

Pour ces diverses raisons, nous avons remplacé les tubes par un cylindre en fer d'une capacité de 1 litre, muni d'un robinet à pointeau R et éprouvé pour une pression de 30 atmosphères

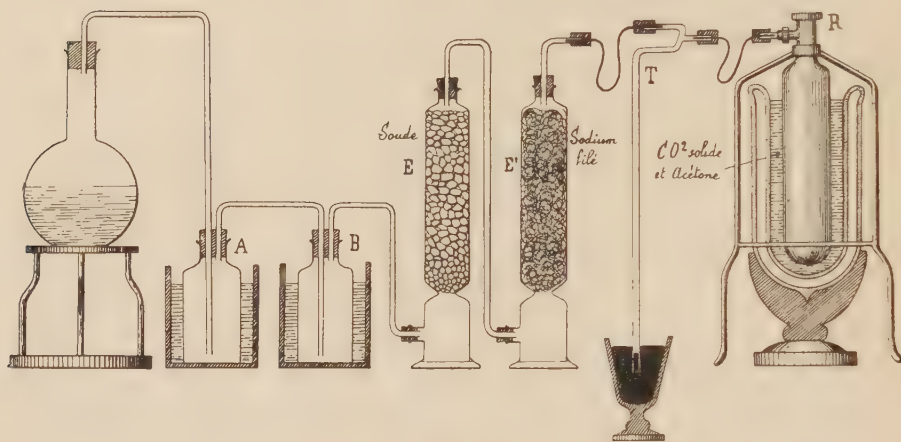
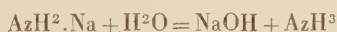


Fig. 2.

(fig. 2). Pour le remplissage de ce cylindre, l'éprouvette à sodium communique par un tube de verre à deux branches d'une part, avec le récipient, d'autre part avec un tube vertical T de 1 mètre de long, débouchant sur le mercure et servant de tube barométrique. Tout d'abord R est fermé. AzH^3 se dégage sur le mercure et, lorsque tout l'air de l'appareil est chassé, on plonge le récipient dans un grand vase Dewar argenté, contenant la bouillie carbonique. On ouvre peu à peu le robinet R jusqu'à ce que le dégagement cesse sur le mercure ; AzH^3 pénètre alors dans le récipient et s'y liquéfie. En réglant convenablement l'ébullition dans le ballon générateur et l'ouverture du robinet R, l'expérience marche très régulièrement. On ajoute simplement de la neige carbonique environ toutes les demi-heures quand on voit AzH^3 se dégager sur le mercure. On s'arrange également de façon que le niveau du mercure dans le tube T

soit un peu au-dessous du niveau dans l'éprouvette, afin d'avoir dans tout l'appareil une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique (1 centimètre de mercure environ) ; on évite ainsi les rentrées d'air. En trois heures (environ) on peut obtenir facilement 500 grammes d' AzH^3 liquide, correspondant à un volume d'environ 800 cc., permettant de faire de 25 à 30 expériences. Le récipient est relié à l'appareil producteur d' AzH^3 par un tube de plomb flexible qui en rend le maniement pratique. Lorsqu'on remplit un tube pour la première fois il faut avoir soin d'y faire le vide ; malgré cette précaution les traces d'air qui restent gênent, au début, la condensation de l'ammoniac. Il est facile de remédier à cet inconvénient en sortant le réservoir du mélange réfrigérant, de façon à faire dégager un peu d'ammoniac déjà liquéfié ; celui-ci entraîne avec lui les traces d'air que le vide n'avait pu enlever.

L'ammoniac liquide est conservé dans ce cylindre sur des fragments d'amidure de sodium qui en assure la dessiccation parfaite sans production de gaz étranger.



On s'assure également que toute trace d'air n'existe pas, en laissant dégager un peu d' AzH^3 , à travers SO^4H^2 étendu, une fois le cylindre revenu à la température ordinaire. Tous les inconvénients que j'ai signalés dans l'emploi des tubes de verre sont éliminés par l'usage du récipient en fer.

Ammoniac pur exempt d'amines. — Le chlorure d'ammonium pur du commerce donne un gaz suffisamment propre pour la plupart des expériences auxquelles on le destine. Pour étudier certaines réactions qui m'ont fourni des amines j'ai employé de l' AzH^3 liquide obtenu avec AzH^4Cl pur du commerce que j'avais épuisé auparavant par de l'alcool absolu qui dissout les chlorhydrates d'amines.

II. — MÉTHODES GÉNÉRALES ET APPAREILS EMPLOYÉS.

La technique opératoire employée dans la manipulation des métaux-ammoniums n'étant pas du domaine des opérations classiques généralement en usage dans les laboratoires, il me semble nécessaire de l'indiquer ici une fois pour toutes.

Appareil à recueillir les gaz. — Cet appareil, qui m'a servi dans toutes mes expériences, et que l'on utilise couramment au laboratoire de M. Joannis se compose de deux parties essentielles (fig. 3) :

1° D'un long tube en U dont chacune des branches A'B' et C'D' a un mètre de haut et contient du mercure jusqu'à une hauteur de 50 centimètres ; C'D' fermé à son extrémité constitue un manomètre à air comprimé, gradué à quelques millimètres près, ayant uniquement pour but de mettre en garde contre des pressions trop élevées. La branche B'A', recourbée suivant A'O'P', communique avec l'appareil à réactions que je décrirai plus loin ;

2° D'un tube à dégagement prenant naissance au niveau du mercure en M' et recourbé suivant M'GHK ; la partie HK mesurant environ 80 centimètres sert de tube barométrique. Un robinet R₂ maintenu par une vis de pression permet l'expulsion des gaz. Ce tube débouche sous le mercure dans un système de vases communicants formé de deux éprouvettes J et J' soudées entre elles par un tube gros et court S. L'éprouvette J', d'une capacité de 250 cmc. environ, est fermée à sa partie inférieure par un bouchon de caoutchouc donnant passage à un tube de verre V, qui vient déboucher dans l'éprouvette au-dessus du niveau du mercure ; ce tube communique, par un tuyau de caoutchouc, avec un flacon tubulé F renfermant de l'acide sulfurique étendu et coloré en rouge par quelques gouttes d'hélianthine. On obtient ainsi un nouveau système de vases communicants constitué par le flacon F et la partie de J' située

au-dessus du niveau du mercure ; il suffit d'élever F et d'ouvrir le robinet R_3 pour remplir J' d'acide sulfurique. Celui-ci absorbe AzH^3 mélangé aux gaz pouvant provenir d'une réaction, tandis que ceux-ci se rassemblent à la partie supérieure. On les recueille dans une éprouvette graduée E' reposant sur une petite cuve à eau.

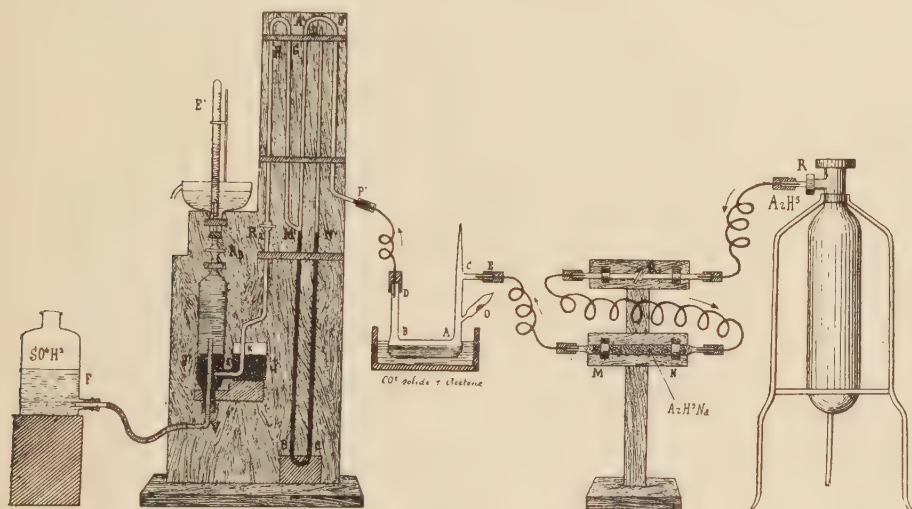


Fig. 3.

Appareil dans lequel s'effectuent les réactions. — Toutes les réactions s'effectuent dans des appareils entièrement en verre ayant leurs différentes parties soudées entre elles. Je ne décrirai ici qu'une forme type de ce genre d'appareils, afin de faire comprendre la marche générale d'une expérience ; je ferai connaître les quelques modifications que j'y ai apportées en étudiant chaque cas particulier.

Un tube de verre AB de 10 à 12 centim. de long, d'un diamètre intérieur de 18 à 20 mm. et d'une épaisseur de 1 mm. 5 à 2 mm. porte deux tubulures verticales AC et BD de 10 à 15 centim. de long et d'un diamètre de 6 à 7 mm. environ (fig. 3). Sur la branche AC sont soudées deux autres tubulures, l'une horizontale EC par où arrivera AzH^3 ; l'autre inclinée à 45° porte un renflement O contenant le globule de métal alcalin.

Le tube AB renferme la substance sur laquelle on veut effectuer une réaction ; enfin par la tubulure BD s'échappe AzH^3 en excès et les produits gazeux pouvant provenir d'une réaction ; le tout se rend dans l'appareil à recueillir les gaz.

Le tube AB est relié d'une part au récipient d' AzH^3 liquide, d'autre part à l'appareil à dégagements gazeux. Celui-ci permet, outre l'absorption de l'ammoniac, d'opérer à des pressions supérieures ou inférieures à la pression atmosphérique tout en évitant le contact de l'air et de l'humidité.

Les différentes communications sont établies par des tubes de plomb à godets d'un diamètre intérieur de 2 mm. environ, assez longs et assez flexibles pour qu'on puisse manier l'appareil dans toutes les positions.

On coule du mastic Golaz dans les godets et on y introduit le tube de verre comme l'indique la figure 3 ; par l'emploi des godets on n'a pas à craindre, comme dans les masticages ordinaires, la rupture du mastic lors du maniement de l'appareil.

L'ammoniac du récipient, bien que conservé sur $(\text{AzH}^2.\text{Na})$ traverse encore, avant de se rendre dans l'appareil à réactions, un tube horizontal MN renfermant de l'amidure de sodium destiné à lui enlever les traces d'humidité dont il aurait pu se charger à travers le robinet suifé R_1 .

Marche d'une réaction. — Une expérience est disposée comme l'indique la figure (3) ; un poids connu de la substance sur laquelle on veut opérer étant placé dans le tube AB, un poids connu du métal alcalin dans le renflement O, on liquéfie une certaine quantité d' AzH^3 en AB. Quand on juge cette quantité suffisante, on fait couler la solution bleue du métal ammonium dans le produit, en refroidissant l'ampoule O avec une bouillie de CO^2 solide et d'acétone, jusqu'à ce qu'on obtienne la coloration bleue persistante qui indique la fin de la réaction. Ce mode opératoire que j'ai employé toute les fois que j'étudiais une réaction nouvelle permet de faire des observations de première importance : 1° s'il se dégage un gaz, la mesure du volume permet immédiatement de connaître le rapport qui existe entre les quantités de matière employée et de gaz re-

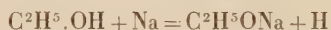
cueilli ; 2° le dosage du métal alcalin en excès, au moyen de l'alcool absolu, permet également d'établir le rapport des poids de substance et de métal ayant réagi mutuellement. Quand on est en possession de ces renseignements, et si l'on veut isoler un produit pur, il est souvent plus avantageux, au contraire, d'employer un léger excès de la substance et de décolorer complètement une certaine quantité d'ammonium alcalin.

Manipulation des métaux alcalins. — Le sodium, conservé en pains dans l'air sec, est débarrassé rapidement au couteau de sa couche d'oxyde, fondu dans un courant d'hydrogène pur et sec et aspiré au moyen d'un tube effilé convenablement chauffé. Quand on retire la pointe effilée de l'intérieur du métal fondu, et avant d'amener cette pointe au contact de l'air, on a soin de continuer l'aspiration de façon que le niveau du métal alcalin se trouve à quelques millimètres à l'intérieur du tube effilé ; on évite ainsi l'oxydation de la partie métallique qui se trouverait à l'orifice de la pointe si on ne prenait cette précaution. On introduit alors rapidement le métal fondu dans le renflement de l'appareil dont l'extrémité possède une petite tubulure que l'on sépare ensuite au chalumeau ; pendant cette opération un courant lent de gaz ammoniac circule dans tout l'appareil.

L'introduction du potassium se fait de la même façon ; mais comme ce dernier métal ne peut être conservé que sous l'huile, on le comprime tout d'abord avec sa couche d'oxyde dans du papier de soie pour en extraire la majeure partie du liquide ; on le débarrasse de son oxyde au couteau sous une couche d'éther de pétrole séché sur du sodium. On le malaxe à plusieurs reprises sous de l'éther de pétrole pur qui le débarrasse finalement de toute son huile ; on le manipule ensuite comme le sodium. Avec un peu d'habitude on arrive à avoir des globules de métaux alcalins très brillants.

VÉRIFICATION DE LA PURETÉ DES MÉTAUX ALCALINS
OBTENUS PAR CE PROCÉDÉ.

L'aspect des métaux alcalins obtenus par ce procédé renseigne déjà suffisamment sur leur degré de pureté ; leur surface doit être absolument brillante si l'expérience a été bien conduite. Je me suis rendu compte de la valeur de la méthode en utilisant la réaction bien connue :



un atome de métal traité par l'alcool absolu devant dégager exactement 1 atome d'hydrogène.

Cette expérience m'a fourni les résultats suivants :

I

Poids		Milliatomes
Na employé : 0 gr. 3736	valant.....	16,212
H ² recueilli . 181 cc.	valant.....	16,152
H ² théorique : 181 cc. 6	valant.....	16,212

II

K employé : 0 gr. 4268	valant.....	10,901
H ² recueilli : 121 cc. 5	valant.....	10,842
H ² théorique : 122 cc. 1	valant.....	10,901

D'après ces nombres le sodium était à 99,6 pour cent et le potassium à 99,5 ; cette expérience offre donc suffisamment de précision quand il s'agit de doser du sodium ou du potassium en excès. C'est d'ailleurs ce procédé, que j'ai toujours employé, lorsque, ayant obtenu la coloration bleue persistante au cours d'une réaction, je voulais déterminer la quantité de métal alcalin en excès et par différence celle ayant réagi.

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DES MÉTAUX-AMMONIUMS SUR LES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES CARBURES FORMÉNIQUES. APPLICATION AU DOSAGE DES HALOGÈNES DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES.

Les composés organiques renfermant un ou plusieurs atomes d'un élément halogène : chlore, brome, iode agissent d'une façon particulièrement énergique sur les métaux-ammoniums dissous dans l'ammoniac liquide. La grande quantité de chaleur dégagée dans la réaction provoque une vaporisation brusque de l'ammoniac et oblige, en conséquence, à refroidir énergiquement l'appareil vers -50 ou -60° .

J'étudierai dans la première partie de ce travail :

1° l'action du sodammonium sur les dérivés halogénés monosubstitués des carbures forméniques ;

2° l'action du sodammonium sur les dérivés bisubstitués de ces mêmes carbures.

L'action des dérivés halogénés polysubstitués, dans lesquels le nombre des substitutions est supérieur à deux, étant plus complexe, je me bornerai à citer quelques exemples destinés à mettre en relief, une réaction générale commune à la plupart de ces dérivés.

CHAPITRE PREMIER

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS MONOSUBSTITUÉS

SODAMMONIUM ET CHLORURE DE MÉTHYLE.

Le chlorure de méthyle employé a été préparé par la méthode classique de Dumas et Péligot en chauffant doucement une partie en poids d'alcool méthylique, 3 parties d'acide sulfurique concentré et 2 parties de chlorure de sodium. Le gaz lavé à l'eau alcaline et desséché par SO^4H^2 concentré était recueilli sur le mercure et conservé dans des flacons de 250 centimètres cubes suivant le procédé indiqué par Berthelot. J'ai vérifié la pureté du gaz ainsi préparé par un dosage de chlore effectué par une méthode que j'indiquerai dans la suite de ce travail.

$\text{CH}^3.\text{Cl}$ employé : 243 cc. 5 (à 0° et 760 mm.) valant 10,862 millimol. (1)

Trouvé :	Calculé pour CH^3Cl .
Cl = 10,845 milliat.	Cl = 10,862 milliatomes
Cl = 70,13 pour 100.	Cl = 70,23 pour 100

Pour étudier l'action du chlorure de méthyle sur le sodammonium je me suis servi d'un tube de verre assez épais A, de 2 centimètres de diamètre environ sur une dizaine de centimètres de longueur, dans lequel s'effectue la réaction (fig. 4).

Ce tube porte deux tubulures verticales ; l'une C destinée à l'arrivée de l'ammoniac et du chlorure de méthyle, l'autre B est reliée à l'appareil destiné à recueillir les gaz. L'introduc-

1. Le volume adopté pour la molécule gazeuse est de 22 l. 412, nombre déduit de nouvelles déterminations du poids du litre d'air et de la constante 28,95

tion du chlorure de méthyle se fait au moyen d'un gazomètre en verre reposant sur la cuve à mercure ; il est constitué par une éprouvette de 250 cc. dont la graduation permet de faire une lecture avec une approximation de 1 centimètre cube. La partie supérieure du gazomètre se termine par un tube en forme d'Y muni dans sa partie verticale d'un robinet R. L'une des branches M de ce tube est mise en communication, par l'intermédiaire d'un tube de plomb, avec le réservoir d'ammoniac ; l'autre branche N est reliée au tube A contenant un poids déterminé de sodium bien brillant, sur lequel on liquéfie de 25 à 30 cc. d'ammoniac. Le chlorure de méthyle est ensuite introduit dans le gazomètre en quantité exactement connue.

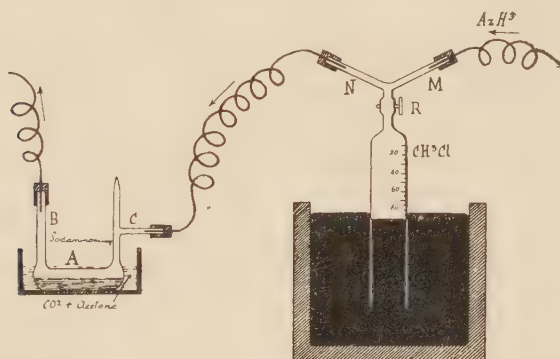


Fig. 4.

Pour envoyer le gaz dans la solution de sodammonium, on arrête le courant d'ammoniac et on refroidit énergiquement A de façon à produire un vide partiel dans tout l'appareil. Le volume gazeux dans l'éprouvette étant constamment maintenu sous la pression atmosphérique il suffit d'ouvrir convenablement le robinet R pour qu'il se produise une aspiration du chlorure de méthyle qui va ainsi réagir sur le sodammonium. La réaction est immédiate et un gaz insoluble dans l'eau acidulée se dégage ; la solution qui était au début d'un bleu très intense, à reflets cuivrés, devient bleue indigo, puis bleu pâle et finit par se décolorer complètement. Une fois l'ammoniac évaporé, il reste

dans le tube une matière blanche, pulvérulente, constituée par du chlorure de sodium pur ; en effet le dosage du chlore à l'état de AgCl et celui du sodium à l'état de SO^4Na^2 a donné les nombres suivants :

Trouvé pour 100	Calculé pour NaCl
$\text{Cl} = 60,56$	$\text{Cl} = 60,59$
$\text{Na} = 39,38$	$\text{Na} = 39,41$

Le gaz recueilli brûle avec une flamme peu éclairante ; son analyse eudiométrique montre que c'est du méthane pur.

Gaz pris	3 cc. 37
Oxygène mis	8 cc. 65
Volume total	12 cc. 02

Volume après l'explosion.....	5,26
Volume après KOH	1,91
Volume après pyrog.	0,00

	Trouvé	Calculé pour CH^4
CO^2	3,25,	3,37
O^2 consommé.....	6,74	6,74
H^2	6,78	6,74
Vapeur de Carbone.....	1,675	1,685
Rapport $\frac{\text{H}}{\text{C}}$	= 4,05	4,00

Les résultats obtenus au cours de deux expériences se trouvent résumés quantitativement dans le tableau suivant :

	Trouvé en milliatomes et millimolécules	
	I	II
Na mis	18,624	12,308
CH^3Cl mis	18,412	12,154
Cl fixé	18,394	12,126
CH^4 recueilli	9,201	6,084
Augmentation de poids	0 gr. 658	0 gr. 426

L'augmentation de poids a été déterminée en pesant le produit solide contenu dans le tube à réaction, préalablement

chauffé à 100° dans le vide, pour éliminer tout l'ammoniac. L'analyse ayant montré qu'on se trouvait en présence de NaCl pur, le poids P de substance doit se composer du poids p de sodium mis en expérience, augmenté du poids x de chlore fixé,

$$P = p + x \quad \text{D'où } x = P - p$$

ce poids x de chlore, doit correspondre au dosage direct de cet élément. Dans l'une des expériences ci-dessus, on a trouvé $x = 0$ gr. 658 valant 18,561 milliatomes et le dosage du chlore à l'état de AgCl a donné 18 milliat., 394, nombre concordant d'une façon satisfaisante avec celui donné par l'augmentation de poids du sodium. La détermination de l'augmentation de poids de l'appareil constitue, comme on le verra dans la suite, un précieux moyen de contrôle dans le dosage de l'amidure de sodium.

Les nombres donnés dans le tableau ci-dessus, exprimant des milliatomes et des millimolécules, permettent de déterminer les rapports suivants :

		Trouvé	
		I	II
Na			
CH ³ .Cl		1,01	1,01
CH ³ .Cl			
CH ⁴		2	1,96
Na			
Na Cl		1,01	1,02

On voit que pour 1 atome de sodium, une molécule de chlorure de méthyle entre en réaction et que tout le chlore du chlorure de méthyle passe à l'état de chlorure de sodium. Par contre on ne recueille en méthane que la moitié du volume de CH³Cl employé.

Ayant remarqué au cours de diverses expériences une odeur très marquée de méthylamine, je me suis demandé si l'autre moitié de l'éther méthylique manquant ne s'était pas transformé

en amine. Dans ce cas la méthylamine, volatilisée en même temps que l'ammoniac, devait être recherchée dans l'eau acidulée ayant absorbé ce gaz.

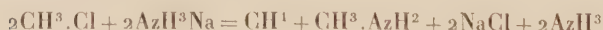
Afin de pouvoir recueillir une quantité appréciable d'amine, l'opération a été faite dans un ballon dans lequel on avait filé 12 gr. de sodium environ, sur lesquels on a versé de 150 à 200 cc. d'ammoniac liquide pur. La solution bleue a été décolorée par un courant de $\text{CH}^3.\text{Cl}$ et les produits de la réaction recueillis dans de l'acide chlorhydrique étendu ; celui-ci a été ensuite évaporé à sec au bain-marie. Le résidu solide a été épuisé par l'alcool absolu bouillant qui dissout facilement les chlorhydrates d'amines et faiblement le chlorure d'ammonium. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu j'ai recueilli quelques grammes de chlorhydrate de monométhylamine ; le dosage du chlore indiquait la présence de traces de chlorure d'ammonium. Pour caractériser plus nettement la monométhylamine, le chlorhydrate a été décomposé par KOH , et l'amine mise en liberté reçue dans une solution hydroalcoolique d'oxalate d'éthyle ; il s'est formé de magnifiques cristaux de diméthylloxamide fondant à 228° .

Dosage d'Azote.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2\text{Az}^2$
Az pour 100.....	24,09	24,13

On peut donc affirmer que le chlorure de méthyle non transformé en méthane passe à l'état de monométhylamine, au moins en grande partie ; la présence de bases secondaires et tertiaires n'a pu être mise en évidence d'une façon absolument certaine.

La réaction suivante rendra compte de l'action du sodammonium sur le chlorure de méthyle :

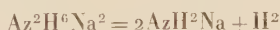


ou si l'on veut écrire la molécule de sodammonium :



Mécanisme de la Réaction. — Avant d'étudier le mécanisme de cette réaction, je tiens à rappeler que M. Paul Lebeau, Professeur à l'Ecole Supérieure de Pharmacie, a étudié cette question vers la même époque que moi. Il a exposé les résultats de ses recherches dans plusieurs publications (1). L'action du sodammonium sur le chlorure de méthyle, régénérant le méthane, c'est-à-dire le carbure saturé correspondant, n'était pas la réaction attendue au début de cette étude. Le sodammonium, étant une combinaison facilement dissociable en ammoniac et sodium, on pouvait s'attendre à ce que le métal alcalin entre seul en réaction, comme dans les expériences de Würtz, en donnant avec un halogéné alcoolique, le carbure saturé possédant un nombre double d'atomes de carbone. La réaction hydrogénante observée oblige donc à faire intervenir le rôle de la molécule de sodammonium $\text{Az}^2\text{H}^6\text{Na}^2$, agissant à la fois par son sodium et son hydrogène.

Ayant constaté la présence d'amidure de sodium dans les réactions fournies par le sodammonium avec les homologues supérieurs du chlorure de méthyle, j'ai pensé que la réaction hydrogénante devait être attribuée à la transformation du métal ammonium en amidure et hydrogène :



Cette transformation, qui se produit avec une extrême lenteur quand on abandonne le sodammonium à lui-même, peut au contraire se produire instantanément, au cours de certaines réactions fournies par les ammoniums alcalins. On pourrait représenter l'hydrogénation du chlorure de méthyle par l'équation suivante :



1. Paul Lebeau : *Bulletin Soc. ch.*, t. 33, p. 1089 (1905). *Bull. de l'Ac. roy. de Belgique* (Classe des Sciences), p. 300-304 (1908).

L'absence d'amidure dans les produits de la réaction et le rapport $\frac{\text{Na}}{\text{CH}^3\text{Cl}} = 1$, trouvé expérimentalement, obligent à faire intervenir une nouvelle molécule de CH^3Cl , dont le rôle serait de faire disparaître l'amidure de sodium en donnant par exemple la monométhylamine :

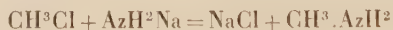


L'ensemble des réactions (A) et (B) donnant la réaction finale indiquée précédemment :



Dans le but de justifier l'hypothèse relative à la formation de monométhylamine, il était indispensable de rechercher si l'amidure de sodium pouvait réagir sur le chlorure de méthyle en présence d'ammoniac liquide. Cette vérification a été faite, en versant du chlorure de méthyle liquide, sur de l'amidure de sodium finement pulvérisé, en suspension dans AzH^3 liquide. L'amidure disparaît et fait place à une poudre blanche constituée par du chlorure de sodium ; les produits gazeux recueillis dans l'eau chlorhydrique passent à l'état de chlorure d'ammonium et de chlorhydrate de monométhylamine.

La séparation de ces chlorhydrates effectuée comme il a été dit précédemment, ne laisse aucun doute sur la présence de monométhylamine. Il est donc prouvé que le chlorure de méthyle peut réagir sur AzH^2Na , dans les conditions expérimentales réalisées, d'après l'équation :



On est donc en droit d'admettre que l'hydrogénation du chlorure de méthyle est due à la transformation du sodammonium en amidure, ce dernier corps disparaissant immédiatement pour fournir la monométhylamine. Ceci n'est toutefois qu'une hypothèse, tout à fait justifiée il est vrai ; mais tant que l'on n'a

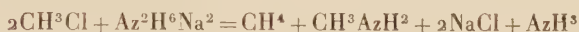
pas constaté matériellement la présence d'amidure, on ne saurait être absolument affirmatif. Le mécanisme suivant expliquerait en effet tout aussi bien les résultats obtenus :



L'hydrogène naissant ainsi formé réduirait une nouvelle molécule de chlorure de méthyle en présence de sodammonium :



L'ensemble des réactions (1) et (2) donnant la réaction totale :



Ces deux hypothèses sont parfaitement admissibles pour expliquer l'action de CH^3Cl sur le sodammonium. Nous verrons dans la suite qu'au cours de ces réactions il se forme bien de l'amidure de sodium, et que dans certains cas la formation d'amines peut être complètement évitée. C'est donc la première hypothèse que l'on doit admettre, c'est-à-dire la transformation du sodammonium en amidure, aussi bien pour le chlorure de méthyle que pour ses homologues supérieurs.

IODURE DE MÉTHYLE ET SODAMMONIUM.

Action de l'ammoniac liquide. — On sait que si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans de l'iodure de méthyle, le liquide ne tarde pas à se troubler et il se dépose des cristaux qui sont un mélange d'iodure d'ammonium, et d'iodures d'amines primaires, secondaires et tertiaires. On arrive même comme terme ultime à l'iodure de tétraméthylammonium ; mais cette dernière réaction exige un certain temps.

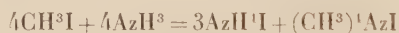
Il n'en est plus de même avec AzH^3 liquide, qui fournit, même à -80° , une réaction immédiate et particulièrement énergique. Dans un tube semblable à celui que j'ai décrit dans

l'expérience précédente, on avait placé un poids connu d'iodure de méthyle renfermé dans une petite ampoule de verre ; l'appareil étant plein de gaz ammoniac et disposé comme il a été dit. L'ampoule étant brisée, le liquide se répand dans le tube et se trouble à peine sous l'action du gaz ammoniac. Mais si l'on refroidit l'appareil de manière à liquéfier deux ou trois centimètres cubes d' AzH^3 , il y a immédiatement formation d'un abondant précipité blanc cristallin ; la réaction est tellement énergique qu'il se produit un crépitement particulier accompagné de projections du corps solide sur les parois du tube. En même temps, le manomètre fixé à l'appareil accuse une augmentation de pression considérable ; aussi, dès que la réaction commence, on doit refroidir très énergiquement à -80° et arrêter l'arrivée du gaz ammoniac.

Le solide blanc qui prend naissance est un mélange d'iodure d'ammonium et d'iodure de tétraméthylammonium. Ce dernier corps, peu soluble dans l'ammoniac liquide, peut être facilement séparé du premier qui est très soluble. L'iodure quaternaire ainsi obtenu a donné pour le dosage de l'iode les nombres suivants :

	Trouvé	Calculé pour (CH^3) ^4AzI
Iode pour 100	63,3	63,2

La réaction se passe presque quantitativement d'après l'équation :



On ne trouve mélangées, à l'iodure d'ammonium provenant des lavages, que des traces d'iodhydrate de triméthylamine. Je n'insisterai pas sur le mécanisme de cette réaction qui est celui indiqué dans la réaction classique d'Hoffmann, avec cette différence que l'ammoniac liquide déplace totalement les amines primaires et secondaires de leurs iodhydrates.

Action du Sodammonium sur CH^3I . — Cette action de l'ammoniac liquide sur CH^3I oblige donc à opérer dans des

conditions particulières quand on veut faire réagir cet iodure sur $\text{Az}^2\text{H}^6\text{Na}^2$.

Ignorant au début la réaction que je viens de signaler, je m'étais proposé de faire réagir le sodammonium sur un poids connu de CH^3I dissous dans l'ammoniac ; mais au lieu d'obtenir du méthane, j'ai recueilli de l'hydrogène provenant de la réaction :

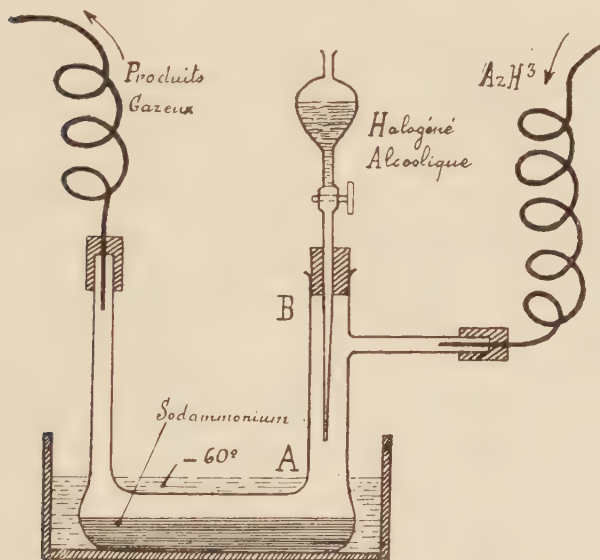


Fig. 5.

On peut éviter complètement l'action de l'ammoniac liquide en faisant tomber goutte à goutte l'iodure de méthyle dans une solution de sodammonium ; ce dernier réagit sur l'iodure plus vite que l'ammoniac et, dans ces conditions, il se dégage du méthane pur.

L'appareil dans lequel s'effectue la réaction est semblable à celui qui a servi pour le chlorure de méthyle. Il n'en diffère que par le diamètre de la tubulure AB qui est de 15 mm. environ (fig. 5).

Cette tubulure sert à l'introduction du sodium et de l'halogène alcoolique ; elle est fermée pendant l'expérience par un bon bouchon de caoutchouc toujours conservé à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur à anhydride phosphorique. Ce bouchon laisse passer un tube à brome dont la partie effilée est capillaire sur presque toute sa longueur, ce qui permet de régler à volonté la vitesse de chute du liquide dans la solution de sodammonium ; on peut, de cette façon, produire la décoloration au moyen d'une seule goutte, comme dans un virage d'analyse volumétrique. Pour faire une expérience, on introduit dans l'appareil un poids connu de sodium ; la quantité d'halogéné alcoolique nécessaire pour produire la décoloration est déterminée par un dosage d'halogène dans les produits de la réaction. J'ai vérifié, en effet, par un grand nombre d'expériences, que le sodammonium prend tout l'halogène d'un composé organique pour le transformer en chlorure, bromure ou iodure de sodium.

Voici les résultats obtenus ; ils sont calculés pour la réaction :

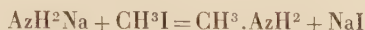


	Trouvé		Calculé	
	I	II	I	II
Na mis	23.405	20.214	23.405	20.214
CH^3I mis	23.602	20.186	23.405	20.214
CH^4 dégagé	11.729	10.082	11.702	20.107
NaI trouvé	23.602	20.186	23.405	20.214
Augmentation de poids....	2 gr. 980	2 gr. 570	2 gr. 971	2 gr. 566

Si on fait les rapports comme dans le cas du chlorure de méthyle, on trouve :

	Trouvé		Calculé
	I	II	
$\frac{\text{Na}}{\text{CH}^3\text{I}}$	0,98	1,001	1,00
$\frac{\text{CH}^3\text{I}}{\text{CH}^4}$	2,01	2,002	2,00
$\frac{\text{Na}}{\text{NaI}}$	0,98	1,001	1,00

La réaction de l'iodure de méthyle sur le sodammonium est donc tout à fait comparable à celle du chlorure de méthyle ; l'amidure de sodium disparaît totalement dans la réaction secondaire :



L'action hydrogénante des métaux-ammoniums se produit également, comme il fallait s'y attendre, avec les dérivés halogénés monosubstitués des carbures homologues supérieurs du méthane. Mais la réaction secondaire fournie par AzH^2Na ne se borne pas à la formation d'une amine primaire.

Ayant constaté la présence de carbures éthyléniques parmi les carbures saturés obtenus, je me suis demandé si leur formation n'était pas due à l'action de l'amidure de sodium sur les dérivés halogénés employés. Comme introduction à l'étude des réactions qui vont suivre, il est donc nécessaire d'étudier d'abord l'action de l'amidure de sodium sur les chlorures et les iodures alcooliques.

ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR LES HALOGÉNÉS ALCOOLIQUES EN PRÉSENCE D'AMMONIAC LIQUIDE.

Depuis quelques années l'amidure de sodium a fait l'objet d'un certain nombre de travaux de Chimie Organique parmi lesquels je citerai ceux de MM. Titherley ⁽¹⁾, Franklin et Kraus ⁽²⁾, Franklin et Stafford ⁽³⁾, Alexeïeff ⁽⁴⁾, Brühl ⁽⁵⁾.

M. Haller ⁽⁶⁾ en particulier, soit seul, soit en collaboration

1. Titherley, *J. chem. Soc.*, 1894, t. 64, p. 504 ; 1897, t. 71, p. 560 ; 1901, t. 79, p. 391 ; 1902, t. 81, p. 1520.

2. Franklin et Kraus, *Am. chem. Journ.*, 1900, t. 23, p. 277.

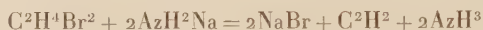
3. Franklin et Stafford, *Am. chem. Journ.*, 1902, t. 28, p. 83.

4. Alexeïeff, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1902, t. 34, p. 520.

5. Brühl, *D. ch. G.*, t. 36, p. 1306.

6. Haller, *C. R.*, 1904, t. 138, p. 1139 ; Haller et Bauer, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 582 et 661 ; Haller et Bauer, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. 16.

avec M. Bauer, en a fait un fréquent usage dans ces derniers temps. Ces savants ont montré que l'amidure de sodium pouvait jouer le même rôle que la potasse alcoolique dans certaines réactions. MM. Meunier et Desparmet ⁽¹⁾ ont montré également l'analogie des réactions fournies par KOH alcoolique et AzH^2Na en faisant réagir ce dernier composé sur le bromure d'éthylène.



Enfin M. Paul Lebeau ⁽²⁾, dans le but d'expliquer la formation des amines primaires qui prennent naissance dans l'action des métaux-ammoniums sur les dérivés halogénés mono-substitués des carbures forméniques, a fait réagir l'iodure d'éthyle sur AzH^2Na en présence d' AzH^3 liquide. Cette réaction lui fournit en effet l'éthylamine.



J'ai constaté que dans ces conditions il y a également formation de carbures éthyléniques.

Iodure de Méthyle et Amidure de Sodium. — Si l'on fait tomber par petites portions de l'iodure de méthyle sur AzH^2Na en partie dissous dans l'ammoniac, il se produit une vive réaction. L'amidure, peu soluble dans AzH^3 liquide, disparaît peu à peu par sa suite de sa transformation en iodure de sodium, très soluble ; on a finalement une solution claire d'iodure alcalin. L'opération se fait dans le tube décrit à propos de l'action de $Az^2H^6Na^2$ sur CH^3I , ce tube étant relié à l'appareil destiné à recueillir les gaz. Les gaz formés dans cette réaction sont entièrement absorbés par SO^4H^2 ou HCl étendus. Une opération faite sur une vingtaine de grammes d'amidure m'a permis de recueillir une quantité appréciable de chlorhydrate de méthylamine

1. Meunier et Desparmet. *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 1, 1907, p. 342.

2. Paul Lebeau. *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 33, p. 1093.

que j'ai identifié comme précédemment. La formule suivante traduit la réaction :



Iodure d'Ethyle. — En opérant de même avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ on obtient également une vive réaction, mais toutefois un peu moins énergique qu'avec CH^3I ; en même temps il se dégage un gaz présentant toutes les propriétés de l'éthylène. Il est en effet absorbé immédiatement par le brome et l'analyse eudiométrique lui assigne la formule C^2H^4 . Les proportions dans lesquelles il se forme sont les suivantes :

I

$\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ employé.....	28.412 millimol.,
C^2H^4 recueilli.....	1.729 millimol., ou 38 cc. 6

II

$\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ employé.....	28,468 millimol.,
C^2H^4 recueilli.....	1,346 millimol., 30 cc.

Rendement en éthylène : 5,4 pour 100 de l'iodure employé en moyenne.

Iodure de Propyle normal. — Fournit une réaction un peu moins vive que $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$; elle est néanmoins immédiate et il se produit un dégagement régulier de propylène.

$\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$ employé.....	14,921 millimol.,
C^3H^6 recueilli.....	5,519 millimol., ou 123 cc. 2

Rendement en propylène : 37 pour 100 de l'iodure employé.

Chlorure de Propyle normal. — Les chlorures fournissent toujours une réaction moins énergique que les iodures correspondants, mais le rendement en carbure est supérieur.

$\text{C}^3\text{H}^7.\text{Cl}$ employé.....	13,725 millimol.,
C^3H^6 recueilli.....	9,565 millimol., ou 213 cc. 3

Rendement en propylène : 69,6 pour 100 du chlorure employé.

Iodure et chlorure d'isobutyle. — L'iodure fournit l'isobutylène dans les proportions suivantes :

C^4H^9I employé.....	11,249 millimol.,
C^4H^8 recueilli.....	7,022 millimol., ou 156 cc. 6

Rendement en isobutylène : 62,4 pour 100 de l'iodure employé.

Le chlorure d'isobutyle donne encore une proportion plus grande d'isobutylène.

C^4H^9Cl employé.....	6,710 millimol.,
C^4H^8 recueilli.....	5,609 millimol., ou 125 cc. 2

Rendement en isobutylène : 83,6 pour 100 du chlorure employé.

Chlorure d'isoamyle. — L'isoamylène étant un liquide très volatil ($E = 35^\circ$) n'a pu être récolté avec la précision obtenue pour les carbures gazeux ; il s'obtient néanmoins en quantité suffisante pour le caractériser. Ce liquide est presque totalement entraîné par l'ammoniac ; il se rassemble dans l'appareil à recueillir les gaz en un liquide surnageant l'eau acidulée. Il bout à 35° , décolore énergiquement l'eau bromée, en donnant du bromure d'amylène qui tombe au fond du vase où s'est faite la réaction. Par contre l'isoamylamine bouillant à 94° - 95° reste en grande partie dans le ballon, mélangée à l'iodure de sodium ; elle a été identifiée en la transformant en disoamyloxamide fusible à 139° .

Iodure d'Hexyle ⁽¹⁾. — Ce composé fournit un hexylène qui se recueille dans les mêmes conditions que l'isoamylène. II.

1. L'iodure d'hexyle employé était l'iodure de β -hexyle dérivé de la mannite : $CH^3.CH^2.CH^2.CH^1.CH^2.CH^3$. L'hexylène obtenu doit être par conséquent le β -hexylène. $CH^3.CH^2.CH^2.CH=CH.CH^3$ déjà obtenu par l'action de KOH alcoolique à 100° sur l'iodure d'hexyle de la mannite et décrit comme un liquide bouillant à 68° - 70° .

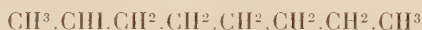
constitue un liquide incolore, d'odeur caractéristique, et bouillant à 68°-69°.

Analyse

	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹²
C pour 100	85,51	85,62
H pour 100	14,46	14,38

A côté de l'hexylène on trouve une huile qui se décompose à la distillation et dans laquelle je n'ai pu caractériser la moindre trace d'amine.

Iodure d'Octyle. — Ce dérivé était l'iodure d'octyle secondaire de formule



il a fourni un octylène bouillant à 122-123° qui doit être, par conséquent, l'octylène normal $\text{CH}^2=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5.\text{CH}^3$. On obtient en même temps, comme dans le cas de l'iodure d'hexyle, une huile se décomposant à la distillation et ne contenant pas d'octylamine :

Analyse

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶
C	85,57	85,62
H	14,41	14,38

Si l'on considère les halogénés alcooliques dérivés des quatre premiers carbures, la mesure des volumes gazeux permet de se rendre compte de la proportion de carbures CⁿH²ⁿ formée. Si l'on admet que l'halogéné alcoolique non transformé en carbure éthylénique passe à l'état d'amine, on trouve les résultats suivants :

	Rendement pour 100 en carbure éthylénique	Rendement pour 100 en amine
CH ³ I	0,00	100
C ² H ⁵ I	5,4	94,6
C ³ H ⁷ I	37	63
C ³ H ⁷ Cl	69,6	30,4
C ⁴ H ⁹ I	62,4	37,6
C ⁴ H ⁹ Cl	83,6	16,4

Ce tableau montre que, pour les iodures alcooliques, la proportion de carbure éthylénique va en augmentant lorsque le poids moléculaire augmente, tandis que la quantité d'amine va en diminuant ; il en est de même pour les chlorures. De plus, si l'on considère les dérivés halogénés d'un même carbure, on voit que la proportion de carbure éthylénique formée est supérieure quand il s'agit d'un dérivé chloré.

A côté des amines primaires, l'amidure de sodium réagissant sur les halogénés alcooliques fournit donc les carbures éthyléniques correspondants ; autrement dit chaque molécule d'amidure enlève une molécule d'hydracide, de la même manière que KOH alcoolique dans la préparation des carbures éthyléniques. La formation du propylène, par exemple, se traduirait par l'équation :



analogue à la réaction classique :



On conçoit dès lors pourquoi la réaction de CH³Cl ou de CH³I présente un caractère spécial de simplicité : l'enlèvement d'une molécule d'hydracide ne pouvant se faire sur un seul atome de carbone, on ne peut obtenir de carbure éthylénique dans ces conditions.

La connaissance de ces réactions constitue une indication précieuse dans l'étude de l'action des métaux-ammoniums sur les chlorures et les iodures alcooliques.

IODURE D'ÉTHYLE ET SODAMMONIUM.

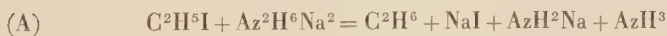
L'iodure d'éthyle séché par son contact avec du sodium à la température ordinaire a été soigneusement rectifié ; le dosage de l'iode a donné les nombres suivants :

Trouvé pour 100..... I=81,29 Calculé pour C^2H^5I 81,38

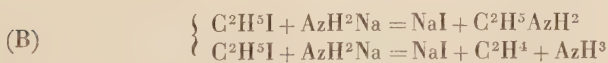
L'expérience a été faite dans l'appareil décrit à propos de CH^3I , en faisant tomber goutte à goutte le liquide dans la solution de sodammonium, et en agitant avant chaque introduction nouvelle d'iodure d'éthyle. La réaction est immédiate et il se dégage de l'éthane ; mais la décoloration se produit avant qu'on ait ajouté une molécule d'iodure pour 1 atome de sodium, proportions suivant lesquelles réagissent CH^3Cl et CH^3I . De plus, on trouve de l'amidure de sodium dans les produits de la réaction, et l'éthane formé renferme une certaine quantité d'éthylène.

La présence d'amidure de sodium m'a conduit à penser qu'une partie seulement de ce composé avait disparu dans la réaction secondaire, pour donner l'amine et le carbure éthylénique correspondant. Les résultats que j'ai obtenus au cours de diverses expériences m'ont amené à envisager ces réactions sous une forme que je vais exposer immédiatement, en prenant comme exemple l'iodure d'éthyle.

Il y a lieu de considérer la réaction d'hydrogénation qui se produit dans tous les cas, c'est la réaction principale (réaction A).



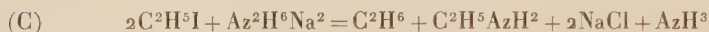
Puis les réactions secondaires dues à l'amidure de sodium (réactions B).



Ces réactions (B) ont lieu toutes deux dans le rapport de 1 molécule d'iodure pour 1 molécule d'amidure.

Enfin la réaction secondaire (système B) peut être :

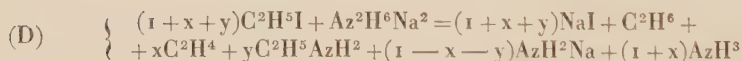
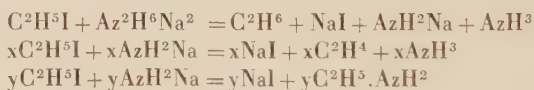
1° *Totale*. — C'est le cas du premier terme, chlorure ou iodure de méthyle, qui conduit à la réaction (C) somme de A et de B ;



caractérisée par l'absence d'amidure de sodium et de carbure éthylénique.

2° *Nulle*. — C'est ce que j'ai constaté avec les chlorures alcooliques suivants : chlorure de propyle normal, chlorure d'isobutyle et chlorure d'isoamyle, à condition d'éviter avec soin tout excès d'halogéné alcoolique. On produit uniquement dans ce cas la réaction principale (A) et on retrouve à l'état de AzH^2Na la moitié du sodium mis en expérience.

3° *Partielle*. — C'est le cas de tous les iodures alcooliques homologues supérieurs de CH^3I ; on trouve alors une certaine quantité d'amidure dans les produits de la réaction et celle-ci ne peut plus s'exprimer au moyen de coefficients simples. En appelant x et y les quantités d'amidure fournissant les réactions (B) on aura une relation de la forme :



dans laquelle on peut calculer facilement x et y . En effet la quantité $(1+x+y)$ s'obtient par un dosage d'iode ; x est connu par la mesure du volume de carbure éthylénique formé et y s'obtient par différence.

La détermination du rapport $\frac{Na}{C^2H^5I}$ indiquera immédiatement laquelle des trois réactions A, C ou D s'est produite. En

effet le système A exige $\frac{\text{Na}}{\text{C}^2\text{H}^5\text{I}} = 2$; le système C exige $\frac{\text{Na}}{\text{C}^2\text{H}^3\text{I}} = 1$ et le système D un nombre intermédiaire entre 1 et 2.

Les systèmes A et D sont ceux que nous rencontrerons dans la suite ; tous les résultats obtenus seront comparés aux résultats calculés pour les réactions A et C qui sont les plus simples. Voici les résultats obtenus avec l'iodure d'éthyle.

Na mis en expérience : 0 gr. 4454 valant 19,325 milliatomes

	Trouvé	Calculé	
		A	C
$\text{C}^2\text{H}^3\text{I}$	13,401 millimol.,	9,663	19,325
C^2H^6	9,603 »	9,663	9,663
C^2H^4	0,588 »	0,00	x
AzH^2Na	5,812 »	9,663	0,00
$\frac{\text{Na}}{\text{C}^2\text{H}^3\text{I}}$	1,44	2,00	1,00

On voit, d'après ces résultats, que la réaction s'est produite suivant le système D intermédiaire entre A et C, le rapport

$\frac{\text{Na}}{\text{C}^2\text{H}^3\text{I}}$ ayant été trouvé égal à 1,44. Le système d'équations envisagé exige également que le rapport $\frac{\text{Na}}{\text{C}^0\text{H}^{2n+2}}$ soit égal

à 2 : on a en effet trouvé $\frac{\text{Na}}{\text{C}^2\text{H}^6} = 2,01$. De plus on doit retrouver à l'état d'amidure de sodium tout le sodium non transformé en iodure ; le tableau ci-dessus montre que cette condition a été réalisée.

Dosage de l'amidure de Sodium. — Le dosage de l'amidure de sodium s'effectue de la façon suivante. Une fois l'ammoniac évaporé, l'appareil est séparé, au chalumeau, des tubes de plomb auxquels il était relié et le tube à brome remplacé par un bouchon de caoutchouc sec. On fait le vide dans l'appareil chauffé à 100° jusqu'à poids constant, au moyen du dispositif indiqué par la figure 6.

Ce résultat obtenu, on est sûr que tout l'ammoniac libre, ou

combiné à l'iodure ou au chlorure de sodium est éliminé ; il en est de même pour ce qui concerne les amines qui sont volatiles dans le vide à cette température. Les pesées successives sont faites en laissant rentrer bulle à bulle, dans l'appareil, de l'air débarrassé de CO_2 et séché soigneusement par son passage à travers SO^4H^2 concentré, et en dernier lieu sur une colonne d'anhydride phosphorique. On ajoute alors au produit une ou deux gouttes de phtaléine et on décompose AzH^2Na dans le tube même en y faisant couler, au moyen d'un tube à brome, de l'acide azotique étendu jusqu'à ce que l'on ait obtenu le virage de la phtaléine. La quantité d'amidure est déterminée dans la liqueur par un dosage d'ammoniac, et l'halogène est dosé soit volumétriquement, soit par pesée à l'état de sel d'argent.

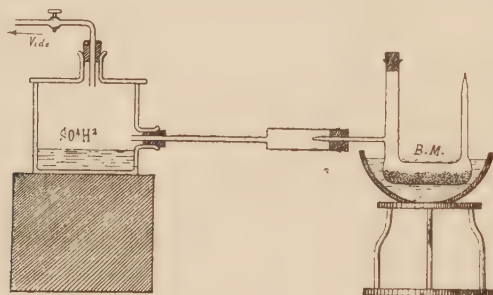


Fig. 6.

Recherche de l'Ethylamine. — En recueillant les produits de la réaction dans HCl étendu, comme il a été dit à propos du chlorure de méthyle, j'ai pu isoler une certaine quantité de chlorhydrate de monoéthylamine. Cette dernière base, mise en liberté par la soude a été recueillie dans une solution alcoolique d'oxalate d'éthyle. Par évaporation de l'alcool il s'est formé de magnifiques cristaux de diéthylamide fusible à $178^{\circ}5$.

Dosage d'azote.

	Trouvé	Calculé pour $(\text{COAzHC}^2\text{H}^5)^2$
Az pour cent	19,41	19,44

Au point de vue des rendements l'action de l'iodure d'éthyle sur le sodammonium donne les résultats moyens suivants :

Ethane :	75	pour 100 de l'iodure employé	
Ethylène :	4	pour cent	» »
Ethylamine par diff. :	21	pour 100	» »

ACTION DU SODAMMONIUM SUR L'IODURE ET LE CHLORURE DE PROPYLE.

1° *Iodure de Propyle normal.* — L'iodure employé soigneusement rectifié possédait le point d'ébullition théorique $E = 102^\circ$. Le dosage de l'iode a donné les nombres suivants :

	Trouvé	Calculé pour C^3H^7I
Iode pour 100.....	74,56	74,67

En ajoutant l'iodure goutte à goutte, comme il a été dit précédemment, on parvient à décolorer rapidement le sodammonium ; en même temps il se dégage du propane mélangé à une certaine quantité de propylène. Voici les résultats obtenus au cours d'une expérience qui représente sensiblement la moyenne de différents essais.

Na employé..... 0 gr. 4715 valant 20,88g milliatomes

	Trouvé	Calculé	
		A	C
C^3H^7I	14.478 millimol.,	10,445	20,88g
C^3H^8 231 cc. 7 ou	10,340 »	10,445	10,445 ou 234 cc.
C^3H^6 .. 24 cc. 2 ou	1,080 »	0,00	x
AzH^2Na	6,284 »	10,445	0,00
Na			
$\frac{Na}{C^3H^7I}$	1,44	2,00	1,00

La réaction est donc intermédiaire entre (A) et (C) et s'exprimera par le système (D) dans lequel une partie seulement de

l'amidure de sodium contribue à donner une réaction secondaire. Le rapport théorique $\frac{\text{Na}}{\text{C}^3\text{H}^8} = 2$ se trouve aussi vérifié ; on a en effet trouvé $\frac{\text{Na}}{\text{C}^3\text{H}^8} = 2,02$. On retrouve également à l'état de AzH^2Na tout le sodium non transformé en iodure : $(\text{NaI} + \text{AzH}^2\text{Na})$ trouvé donne $\text{Na} = 20,762$ milliatomes au lieu de 20,889 milliat., mis en expérience.

Dosage de l'amidure. — Le dosage d'ammoniac a donné 6,284 millimolécules d'amidure ; ce dosage a été contrôlé par l'augmentation de poids de l'appareil: Soit P le poids de matière solide obtenu après avoir fait le vide dans l'appareil ; on a :

$$P = \text{Na mis} + x + y$$

x représentant le poids d'iode et y le poids de AzH^2 fixés. Dans l'expérience ci-dessus on avait :

$$P = 2 \text{ gr. } 4252 ; \text{Na} = 0 \text{ gr. } 4715 ; x = 1 \text{ gr. } 8382$$

D'où $y = P - (\text{Na} + x) = 0 \text{ gr. } 1055$ représentant 6,585 millimolécules d'amidure ; le dosage d' AzH^3 a donné 6,284 millimolécules d' AzH^2Na et aurait exigé $y = 0 \text{ gr. } 1005$.

Analyse eudiométrique du gaz débarrassé de Propylène.

Gaz pris	1,74		Calculé pour C^3H^8
O^2 mis	9,76	Trouvé	
Total	11,50	CO^2	5,19
V. après explos. .	6,31	O^2 consommé	8,64
V. après KOH . . .	1,12	Rapport . . . $\frac{\text{H}}{\text{C}} = 2,65$	2,66
V. après pyrog. . .	0,00		

Recherche de la Propylamine. — Dipropyloxamide
 $(\text{COAzH.C}^3\text{H}^7)^2$.

La propylamine normale bouillant à 50° est entraînée presque totalement par l'ammoniac ; il en reste néanmoins une quantité suffisante dans le ballon pour que sa présence puisse se manifester ; on la reconnaît à son odeur caractéristique et aux fumées qu'elle répand à l'air. Les eaux chlorhydriques évaporées à sec ont abandonné la base à l'état de chlorhydrate ; celui-ci décomposé par la potasse laisse dégager la propylamine qui a été recueillie dans une dissolution alcoolique d'oxalate d'éthyle. La dipropyloxamide cristallise en magnifiques aiguilles fusibles à 160° .

Au point de vue des rendements l'action de $\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$ sur le sodammonium donne les résultats suivants :

Propane.....	71,4	pour cent de l'iodure
Propylène.....	7,4	» »
Propylamine par diff.....	21,2	» »

II. — *Chlorure de Propyle normal.* — Le chlorure employé bouillait à $46^\circ 5$; le dosage du chlore a donné les résultats suivants :

Trouvé pour 100.... Cl=45,02 Calculé pour $\text{C}^3\text{H}^7\text{Cl}$ 45,15

L'action du sodammonium, au point de vue quantitatif, se résume dans le tableau suivant :

Na mis en expérience : 0 gr. 4775 valant 20.715 milliatomes

	Trouvé	Calculé	
		A	C
$\text{C}^3\text{H}^7\text{Cl}$	10,458 millimol.,	10,357	20,715
C^3H^8 230 cc. 5 ou	10,282 »	10,357	10,357 ou 232 cc. 1
C^3H^6 ... 2 cc. 2 ou	0,101 »	0,00	x
AzH^2Na	10,123 »	10,357	0,00
Na			
$\text{C}^3\text{H}^7\text{Cl}$	1,98	2,00	1,00

Ces résultats montrent que l'action du chlorure de propyle sur le sodammonium se fait uniquement suivant la réaction hydrogénante principale (A). La réaction secondaire due à l'amidure peut être totalement évitée à condition d'opérer lentement et d'éviter soigneusement le moindre excès de chlorure de propyle ; il faut autant que possible arriver à produire la décoloration au moyen d'une seule goutte. La réaction s'écrira donc :



La faible quantité de propylène recueilli provient du léger excès de $\text{C}^3\text{H}^7\text{Cl}$ qu'on doit forcément introduire pour obtenir la décoloration ; d'ailleurs, si l'on analyse le gaz dégagé avant décoloration complète, on ne trouve pas trace de propylène.

Le fait que l'on peut séparer nettement la réaction principale de la réaction secondaire conduit à un résultat intéressant. Si, une fois la décoloration obtenue, on continue à introduire du chlorure de propyle, celui-ci agit sur AzH^2Na formé pour donner du propylène.



On peut donc, dans une même opération, produire dans une première phase une hydrogénation qui conduit au carbure saturé, et, dans une deuxième phase, une déshydrogénation fournissant le carbure éthylénique correspondant ; les deux phases pouvant être nettement séparées au moyen d'un virage colorimétrique.

ACTION DU SODAMMONIUM SUR L'IODURE ET LE CHLORURE D'ISOBUTYLE.

1° *Iodure d'isobutyle*. — L'iodure employé ($E = 120^\circ$) a donné pour le dosage d'iode les nombres suivants :

	Trouvé	Calculé pour C^4H^9I
Iode pour 100.....	68,72	68,99

Traité par le sodammonium, il réagit comme les éthers précédents en fournissant l'isobutane, l'isobutylène et l'isobutylamine.

Na employé : 0 gr. 4151 valant 18,008 milliatomes

Trouvé		Calculé	
		A	C
C^4H^9I	12,707 millimol.,	9,004	18,008
C^4H^{10} .. 198 cc. 7	8,870 »	9,004	9,004 ou 201 cc.
C^4H^8 41 cc. 6	1,860 »	0,000	x
AzH^2Na	5,126 »	9,004	0,00
Na			
$\frac{Na}{C^4H^9I}$	1,42	2,00	1,00

La réaction est donc intermédiaire entre (A) et (C) et se traduira par le système (D). Si on fait la somme des quantités de sodium trouvées à l'état d'iodure et d'amidure on trouve :

Na trouvé..... 17,833 milliat., Na mis..... 18,008

Combustion eudiométrique du gaz débarrassé d'isobutylène

		Trouvé	Calculé pour C^4H^{10}
Gaz pris.....	2,07		
O ² mis.....	16,71	CO ² 8,16	8,28
Vol. total.....	18,78	O ² consommé. 13,21	13,45
Vol. après exp...	11,66	Rapport.... $\frac{H}{C}$ 2,47	2,50
Vol. après KOH..	3,50		
Vol. après pyrog..	0,00		

Recherche de l'isobutylamine. — Diisobutyloxamide
(COAzH.C⁴H⁹)².

La recherche de l'isobutylamine effectuée comme précédemment a fourni la base qui a été transformée en diisobutyloxamide fondant à 169°.

Analyse (Dosage d'Azote).

Trouvé	Calculé pour (COAzH.C ⁴ H ⁹) ²
Az pour 100.....	13,78
	13,99

Au point de vue des rendements, l'action de C⁴H⁹I sur le sodammonium donne les résultats suivants :

Isobutane.....	69,8	pour 100	de l'iodure
Isobutylène.....	14,6	»	»
Isobutylamine par diff.....	15,6	»	»

2° *Chlorure d'Isobutyle.* — Le dosage du chlore dans le chlorure d'isobutyle employé a donné les résultats suivants :

Trouvé pour 100	Calculé pour C ⁴ H ⁹ Cl
Cl.....	38,2
	38,31

L'action du sodammonium effectuée comme précédemment a lieu dans les rapports suivants :

Na employé : 0 gr. 4094 valant 17,761 milliatomes

	Trouvé	Calculé	
		A	C
C ⁴ H ⁹ .Cl	9,00 millimol.,	8,880	17,761
C ⁴ H ¹⁰ 197 cc. 8 ou	8,826 »	8,880 ou 199 cc.	8,880
C ⁴ H ⁸ 2 cc. 7 ou	0,120 »	0,00	x
AzH ² Na	8,546 »	8,880	0,000
Na			
$\frac{\text{C}^4\text{H}^9\text{Cl}}{\text{Na}}$	1,97	2,00	1,00

La réaction du chlorure d'isobutyle sur le sodammonium est donc identique à celle du chlorure de propyle et s'exprimera d'après le système A.



Le rapport théorique $\frac{\text{Na}}{\text{C}^4\text{H}^{10}} = 2$ se trouve vérifié par le rapport trouvé $\frac{\text{Na}}{\text{C}^4\text{H}^{10}} = 2,01$. — Au point de vue du rendement, on voit qu'il est théorique, tout le dérivé halogéné se transformant en carbure saturé sans formation d'isobutylamine. En effet d'après le tableau ci-dessus le rapport trouvé : $\frac{\text{C}^4\text{H}^{10}}{\text{C}^4\text{H}^9\text{Cl}} = 0,98$ est aussi voisin que possible du rapport théorique : $\frac{\text{C}^4\text{H}^{10}}{\text{C}^4\text{H}^9\text{Cl}} = 1$.

ACTION DU SODAMMONIUM SUR L'IODURE ET LE CHLORURE D'ISOAMYLE.

1° *Iodure d'isoamyle*. — Cet iodure purifié par distillation dans le vide passait totalement à la température fixe de 51° sous 25 mm.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{I}$
I pour 100.....	63,98	64,11

Il se comporte vis-à-vis du sodammonium, comme ses homologues inférieurs en donnant de l'isopentane contenant un peu d'isoamylène. Ces deux corps étant des liquides volatils à la température ordinaire, la détermination exacte des proportions dans lesquelles ils se forment n'est pas possible comme dans le cas des carbures gazeux, en opérant sur de faibles quantités.

Je me bornerai donc à donner les résultats suivants :

Na employé..... 0 gr. 7617 valant 33,045 milliat.

	Trouvé	Calculé	
		A	C
$C^5H^{11}I$	22,020 millimol.,	16,522	33,045
AzH^2Na	10,880 »	16,522	0,000
Na			
$\frac{C^5H^{11}I}{Na}$	1,50	2,00	1,00

Ici encore, l'amidure de sodium n'a réagi que partiellement, ce qui conduit à la réaction (D).

Isopentane. — $(CH^3)^2=CH-CH^2.CH^3$. — L'appareil que j'ai décrit au début pour recueillir les gaz se prête très bien à la récolte des produits volatils. Dans le cas actuel l'isopentane bouillant à 30° est totalement entraîné par l'ammoniac et vient se rassembler dans l'éprouvette contenant SO^4H^2 étendu sous forme d'un liquide surnageant à la surface de l'eau acidulée ; on le recueille comme un gaz. Il arrive même, au cours de l'expérience, que la chaleur dégagée par la dissolution de l'ammoniac dans l'eau acidulée soit suffisante pour réduire le pentane en vapeur. Si on cherche à recueillir cette vapeur, elle se liquéfie en arrivant dans l'éprouvette graduée remplie d'eau froide. Pour séparer l'isopentane de l'isoamylène qui l'accompagne on traite le produit par l'eau bromée. L'isopentane séparé du bromure d'amylène est séché sur du sodium et distillé ; il bout à $30^\circ-30^\circ 5$, point d'ébullition généralement admis.

Recherche de l'isoamylamine. — Diisoamylamide
 $(COAzHC^5H^{11})_2$.

Pour entraîner le moins possible d'isoamylamine, en même temps que l'ammoniac, le ballon où s'était faite l'expérience a été plongé dans un long vase Dewar, et recouvert d'ouate. Dans ces conditions 150 cc. environ d'ammoniac liquide ont mis quatre jours pour s'évaporer, laissant une grande partie de l'iso-

amylamine dans le ballon. Cette base a été identifiée en la transformant en diisoamyloxamide dont le point de fusion est de 139° . Le dosage d'azote a donné 12,21 pour cent au lieu de 12,27 qu'aurait exigé la théorie.

2° *Chlorure d'isoamyle*. — Ce chlorure a été purifié par plusieurs distillations fractionnées ; la portion bouillant à 102° , point d'ébullition généralement admis, a été mise en expérience. Le dosage du chlore a donné :

	Trouvé	Calculé pour $C^5H^{11}Cl$
Cl.	33,08	33,27

L'action du sodammonium se résume dans le tableau suivant :

Na employé 0 gr. 5675 valant 24,620 milliatomes

	Trouvé	Calculé	
		A	C
$C^5H^{11}Cl$	12,446	12,310	24,620
AzH^2Na	12,127	12,310	0,00
Na			
$\frac{C^5H^{11}Cl}{C^5H^{11}Cl}$	1,97	2,00	1,00

On peut donc, avec le chlorure d'isoamyle, arriver à produire uniquement la réaction principale (A).



L'isopentane obtenu ne contenait que des traces d'isoamylène.

IODURE D'HEXYLE ET SODAMMONIUM.

L'iodure d'hexyle utilisé provenait de l'hydrogénation de la mannite par l'acide iodhydrique ; on sait que dans ces conditions c'est le corps $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CHI - CH^2 - CH^3$

ou iodure de β -hexyle que l'on obtient. Le produit provenant des usines Kahlbaum distillait à $58^{\circ}5-59^{\circ}$ sous 15 mm. 5.

Dosage d'iode.

Trouvé pour cent..... 59,54 Calculé..... 59,87

Son action sur le sodammonium est comparable à celle des autres iodures alcooliques ; la seule différence réside dans l'énergie de la réaction qui va en s'affaiblissant lorsque la complexité moléculaire augmente.

Na mis en expérience : 0 gr. 9294 valant 40,321 milliat.,

	Trouvé	Calculé	
		A	C
$C^6H^{13}I$	26,310 millimol.,	20,160	40,321
AzH^2Na	13,898 »	20,160	0,00
Na			
$C^6H^{13}I$	1,53	2,00	1,00

La réaction est donc intermédiaire entre A et C et s'exprimera par le système D.

Hexane normal. — Les nombres ci-dessus montrent que le rendement en hexane doit être de 77,2 pour cent de l'iodure employé. Ce carbure, en partie entraîné par l'ammoniac, a été recueilli avec le dispositif indiqué pour le pentane. Il est souillé d'une certaine quantité de β -hexylène qui lui communique son odeur désagréable ; ou l'en débarrasse par l'eau bromée.

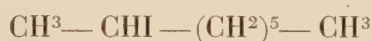
Séché sur du sodium et rectifié, il bout à $71^{\circ}5$ sous la pression atmosphérique.

Recherche de l'hexylamine. — J'ai indiqué à propos de l'action de l'amidure de sodium sur l'iodure d'hexyle, qu'il m'avait été impossible d'isoler l'hexylamine. Je n'ai pas été plus heureux dans l'action du sodammonium ; l'huile accompagnant l'hexane ne distille pas sans décomposition et ne réagit point sur l'oxalate d'éthyle. Il est possible que dans le cas des iodures

secondaires les réactions fournies par AzH^2Na soient plus compliquées.

IODURE D'OCTYLE ET SODAMMONIUM.

L'iodure employé était l'iodure secondaire



dont j'ai déjà parlé ; ce composé distillait entièrement à $91^{\circ}5-92^{\circ}$ sous 14 mm.

Dosage d'iode.

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{17}I$
Iode pour 100.....	52,81	52,88

Son action sur le sodammonium se résume dans le tableau suivant :

Na mis en expérience : 0 gr. 529 valant 22,516 milliatomes.

	Trouvé		Calculé	
			A	C
$C^8H^{17}I$	16,274	millimol.,	11,258	22,516
AzH^2Na	5,998	»	11,258	0,00
Na				
$\frac{Na}{C^8H^{17}I}$	1,38	»	2,00	1,00

Ici encore la réaction secondaire due à l'amidure de sodium n'est que partielle et on est conduit au système de réaction D.

Octane normal. — Le sodammonium réagit sur l'iodure d'octyle secondaire en régénérant l'octane normal dans la proportion de 69,2 pour 100 de l'iodure employé. L'octane débarrassé d'octylène par l'eau bromée et rectifié après son passage sur du sodium bout à 124° sous 764 mm.

Analyse organique.

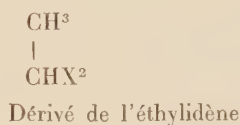
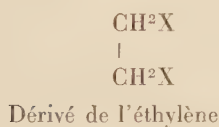
	Trouvé	Calculé
C	83,98	84,11
H	15,92	15,89
	<u>99,90</u>	<u>100,00</u>

Recherche de l'Octylamine. — La portion de l'iodure non transformée en octane, constitue une huile se décomposant à la distillation, et dans laquelle j'ai recherché en vain la présence de l'octylamine secondaire. Il faut donc admettre, comme dans le cas de l'iodure d'hexyle, une réaction plus compliquée de l'amidure de sodium. Cette étude m'ayant paru peu encourageante, j'ai décidé de l'abandonner au moins momentanément.

CHAPITRE II

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS BISUBSTITUÉS DES CARBURES FORMÉNIQUES

Il était intéressant de voir si l'action hydrogénante des métaux-ammoniums se poursuivait avec les dérivés halogénés bisubstitués des carbures forméniques. On sait que ces dérivés ont pour formule générale $C^n H^{2n} X^2$, X représentant un atome d'un élément halogène ; ils présentent diverses variétés isomériques suivant la position relative des atomes substituants. J'étudierai les réactions fournies par les corps se rattachant aux groupes représentés par les deux schémas suivants :



PREMIER GROUPE $CH^2X - CH^2X$

Les dérivés étudiés, appartenant à ce groupe, ont leurs deux substitutions faites sur des atomes de carbone voisins ; le type de ces dérivés est le chlorure d'éthylène $CH^2Cl - CH^2Cl$.

CHLORURE D'ÉTHYLÈNE ET SODAMMONIUM.

Le chlorure d'éthylène employé bouillait à $83^{\circ}5$ sous 764 mm. ; il réagit très énergiquement sur le sodammonium en produisant le bruissement particulier aux dérivés halogénés. Il se dégage un gaz absorbable par le brome ; l'analyse eudiométrique lui assigne la formule C^2H^4 .

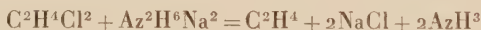
Dosage de chlore.

	Trouvé	Calculé pour $C^2H^4Cl^2$
Cl pour 100.....	71,70	71,70

Au point de vue quantitatif la réaction étudiée a fourni les résultats suivants :

Na mis en expérience....	35,601 milliatomes
$C^2H^4Cl^2$ employé.....	17,793 millimolécules
C^2H^4 dégagé.....	17,775 millimolécules ou 398 cc. 3
Na	
$\frac{C^2H^4Cl^2}{Na}$	2,00

On ne constate pas d'amidure de sodium dans les produits de la réaction, et l'augmentation de poids de l'appareil correspond au poids du chlore trouvé à l'état de NaCl. Les nombres ci-dessus montrent que pour 1 molécule de chlorure d'éthylène, 2 atomes de sodium entrent en réaction, et qu'une molécule de ce composé est transformée intégralement en éthylène, conformément à l'équation :

*Combustion eudiométrique.*

		Trouvé	Calculé pour C^2H^4
Gaz pris.....	2 cc. 96		
O ² ajouté.....	10 cc. 15	CO ² 5,90	5,92
V. total.....	13 cc. 11	O ² consommé 8,84	8,88
Vol. après expl.	7,21	$\frac{H}{C}$ 1,99	2,00
Vol. après KOH.	1,31		
Vol. après pyrog.	0,00		

La réaction hydrogénante que l'on a constatée avec les dérivés monosubstitués ne se produit donc pas ici ; la molécule de sodammonium agit simplement par son métal alcalin. Ce résultat est intéressant si l'on considère l'action compliquée des mé-

taux alcalins agissant brutalement sur les dérivés de l'éthylène. A chaud, le potassium attaque vivement le chlorure $C^2H^4Cl^2$ pour donner de l'éthylène chloré et de l'hydrogène ; le bromure d'éthylène se charbonne dans les mêmes conditions. Quant au sodium il attaque à peine à 200-300° le bromure $C^2H^4Br^2$ en régénérant un peu de gaz oléfiant. Par l'emploi des métaux-ammoniums on peut donc produire les réactions prévues pour les métaux alcalins, réactions qui ne sont pas possibles dans les conditions ordinaires.

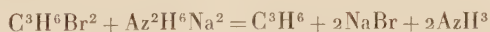
BROMURE DE PROPYLÈNE ET SODAMMONIUM.

Distillé dans le vide ce bromure bout à 37-37°5 sur 16 mm.

Dosage de Brome

	Trouvé	Calculé pour $C^3H^6Br^2$
Bromé pour cent.....	79,29	79,38

Il se comporte vis-à-vis du sodammonium comme le chlorure d'éthylène, en fournissant du propylène ; mais ce dernier est toujours souillé d'hydrogène dont il est difficile de s'expliquer la provenance. Voici les résultats obtenus, ils sont calculés pour la réaction.



Na mis en expérience : 0 gr. 7255 valant 31.475 milliatomes

	Trouvé	Calculé
$C^3H^6Br^2$	15,352 millimol..	15,737
C^3H^6 dégagé 335 cc. ou	14,949 »	15,737 ou 352 c. 6
Augmentation de poids	2 gr. 570	2 gr. 5167
Na		
$C^3H^6Br^2$	2,05	2,00
$C^3H^6Br^2$		
C^3H^6	1,02	1,00

Comme on le voit, les résultats obtenus ne sont pas aussi bons que dans le cas du chlorure d'éthylène ; l'augmentation de poids, en particulier, est notablement plus forte que ne l'exige la théorie (53 mmgr. 3 en plus). L'écart est encore plus grand si l'on considère que d'après la quantité de $C^3H^6Br^2$ employée on aurait dû obtenir une augmentation de 2 gr. 455, au lieu de 2 gr. 570 trouvée expérimentalement. Le volume de gaz obtenu dans cette expérience était composé de 335 cc. de propylène et 20 cc. d'hydrogène ; le mélange gazeux recueilli contenait par conséquent 94,3 pour cent de propylène.

SODAMMONIUM ET BROMURE D'ISOBUTYLÈNE.

Le bromure d'isobutylène employé bouillait à 45° sous 17 mm.

Dosage de Brome.

	Trouvé	Calculé pour $C^4H^8Br^2$
Br pour cent.....	73,89	74,07

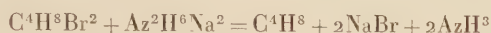
Traité par le sodammonium il fournit l'isobutylène ; comme dans le cas précédent ce carbure est mélangé d'une certaine proportion d'hydrogène.

Na mis en expérience : 0 gr. 4122 valant 17,882 milliat.

	Trouvé	Calculé
$C^4H^8Br^2$	8,941 millimol.,	8,941
C^4H^8 dégagé..... 191 cc. ou	8,520 »	8,941 ou 200 cc.
Na		
$C^3H^6Br^2$	2,00	1,00
$C^3H^6Br^2$		
$\frac{C^3H^6}{C^3H^6}$	1,04	1,00

Le volume de gaz obtenu dans cette expérience se composait de 191 cc. d'isobutylène et de 9 cc. d'hydrogène, soit en isobutylène une proportion de 95,5 pour cent. On peut donc tra-

duire l'action du sodammonium sur le bromure d'isobutylène par l'équation suivante :



Ces exemples me semblent suffisants pour qu'on puisse généraliser l'action du sodammonium sur le premier groupe des dérivés bisubstitués du type $\text{CH}^2\text{X} - \text{CH}^2\text{X}$; dans cette action la molécule $\text{Az}^2\text{H}^6\text{Na}^2$ agit simplement par son métal alcalin.

DEUXIÈME GROUPE $\text{CH}^3 - \text{CHX}^2$.

Les corps appartenant à ce groupe ont leurs deux substitutions faites sur le même atome de carbone ; j'ai pris comme type représentatif de ce groupe le chlorure d'éthylidène $\text{CH}^3.\text{CHCl}^2$ isomère du chlorure d'éthylène $\text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Cl}$, type représentatif du groupe précédent. Je rattacherai à cette série d'autres corps tels que le chlorure de méthylène CH^2Cl^2 , et le chloracétol $\text{CH}^3.\text{CCl}^2.\text{CH}^3$, qui sont également des dérivés bisubstitués sur le même carbone.

CHLORURE DE MÉTHYLÈNE ET SODAMMONIUM.

Le chlorure de méthylène employé a été rectifié à plusieurs reprises au moyen d'une longue colonne de Vigreux de 2 mètres de haut ; la portion distillant à $41^{\circ}5$ a donné pour le dosage du chlore les nombres suivants :

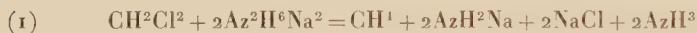
Dosage du Chlore.

	Trouvé	Calculé pour CH^2Cl^2
Cl pour 100.....	83,44	83,52

L'action du sodammonium est immédiate et se fait avec dégagement de gaz ; l'analyse de ce dernier montre qu'il est cons-

titué par du méthane pur. Une fois la décoloration obtenue et l'ammoniac évaporé, il reste dans le tube un mélange de chlorure et d'amidure de sodium, souillé d'une matière brun foncé. Il m'a paru que la réaction était beaucoup plus compliquée que dans les autres cas précédemment étudiés ; devant les résultats peu encourageants que j'ai obtenus en cherchant à élucider complètement cette question, je me suis décidé à ne m'occuper que de la réaction hydrogénante, régénérant le carbure saturé correspondant.

Il était naturel de penser, d'après les résultats obtenus précédemment, que l'hydrogénation était due encore à la transformation de l'ammonium alcalin en amidure. Dans le cas actuel la formation de méthane se ferait d'après l'équation :



accompagnée d'une réaction secondaire possible due à l'amidure de sodium. Cette réaction secondaire se produit en effet, car si on ajoute du chlorure de méthylène à de l'amidure de sodium en suspension dans l'ammoniac liquide, la liqueur ne tarde pas à se colorer en jaune, puis en brun-marron très foncé. Le résidu noirâtre restant après l'évaporation de l'ammoniac contient de l'iodure de sodium et possède une odeur qui rappelle celle des carbylamines. Cette action secondaire de l'amidure de sodium reste donc à étudier.

Voici les résultats obtenus au cours d'une expérience ; ils sont comparés aux nombres calculés pour la réaction (1).

Na mis en expérience : 0 gr. 711 valant 30,845 milliatomes

	Trouvé	Calculé
CH^2Cl^2	11,967 millimol.,	7,711
CH^4 149 cc. 5 ou	6,675 »	7,711 ou 172 cc. 8
AzH^2Na	6,984 »	15,422
Na		
CH^2Cl^2	2,50	4,00

Ces nombres montrent que la réaction secondaire due à l'a-

midure de sodium n'a été que partielle ; on retrouve en effet à l'état de AzH^2Na la presque totalité du sodium non transformé en chlorure. Si l'on compare le volume de CH^4 théorique au volume trouvé on voit que celui-ci est trop faible, ce qui semblerait indiquer une autre réaction secondaire due au sodammonium lui-même.

Le rendement en méthane atteint 55 pour cent du chlorure employé.

CHLORURE D'ÉTHYLIDÈNE ET SODAMMONIUM.

Le chlorure d'éthylidène bouillant à 60° a donné pour le dosage du chlore les nombres suivants :

	Trouvé	Calculé
Cl pour cent.	71,59	71,70

A côté de la réaction hydrogénante qui fournit l'éthane et de la réaction secondaire due à AzH^2Na , il s'en produit une autre fournissant l'éthylène.

Les résultats suivants sont comparés aux nombres calculés pour la réaction hydrogénante :



Na mis en expérience. 0 gr. 679 valant 29,457 milliat.,

	Trouvé	Calculé
CH^3CHCl^2 mis	13,602 millimol.,	7,364
C^2H^6 dégagé. 162 cc. 1 ou	7,235 »	7,364 ou 165 cc.
C^2H^4 dégagé 15 cc. 8 ou	0,707 »	0,00
AzH^2Na	2.125 »	14,728
Na		
$\overline{CH^3CHCl^2}$	2,16	4,00

On voit que la réaction secondaire due à AzH^2Na a été presque totale ; d'autre part la quantité d'éthane récolté se rapproche d'une façon satisfaisante du volume calculé. Quant à la for-

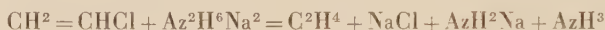
mation d'éthylène elle peut s'interpréter de la façon suivante :

1° On peut admettre que le sodammonium agit en partie par son métal alcalin mettant en liberté le groupement $\text{CH}^3.\text{CH} <$ se transformant en $\text{CH}^2=\text{CH}^2$ par transposition moléculaire.

2° On peut admettre également que AzH^2Na jouant le rôle de KOH alcoolique enlève HCl en donnant de l'éthylène chloré,



lequel se transformerait en éthylène sous l'action du sodammonium.



L'analyse du gaz a été effectuée de la façon suivante : 1° absorption par le brome donnant la proportion d'éthylène ; 2° analyse eudiométrique du résidu qui conduit à la formule C^2H^6 ; 3° combustion eudiométrique du gaz brut ($\text{C}^2\text{H}^6 + \text{C}^2\text{H}^4$) qui a confirmé la proportion d'éthylène trouvée par absorption. Le mélange gazeux se composait de 90,3 pour cent d'éthane et de 9,7 pour cent d'éthylène. Au point de vue rendement, on obtient :

Ethane.....	51,1	% du chlorure d'éthylidène
Ethylène.....	5,2	% » »

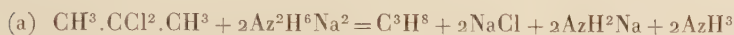
La moitié environ du chlorure d'éthylidène employé, fournit avec AzH^2Na une réaction secondaire dont les produits restent à étudier.

MÉTHYLCHLORACÉTOL ET SODAMMONIUM.

Le chloracétol ou dichloropropane 2.2 ayant pour formule $\text{CH}^3.\text{CCl}^2.\text{CH}^3$, distillant à 70° sous la pression atmosphérique a donné pour le dosage du chlore les nombres suivants :

	Trouvé	Calculé
Cl pour 100.....	62,64 °	62,67

D'après Friedel et Ladenbourg le chloracétol traité par le sodium fournit une certaine quantité de propylène (*Bull. Soc. ch.*, 1867, t. VIII, p. 146). Le sodammonium fournit un mélange de propane et de propylène ; la réaction d'hydrogénation étant :



Na mis en expérience..... 0 gr. 5771 valant 25,036 milliat.,

	Trouvé	Calculé (a)
$\text{C}^3\text{H}^6\text{Cl}^2$ mis	8.532 millimol.,	6,259
C^3H^8 dégagé 122 cc. ou	5,443 »	6,259 ou 142 cc. 2
C^3H^6 dégagé..... 26 cc. 10 ou	1,165 »	0,00
AzH^2Na	6,444 »	12,518
Na		
$\text{C}^3\text{H}^6\text{Cl}^2$	2,90	4,00

On se trouve donc encore ici en présence d'une réaction secondaire partielle due à l'amidure de sodium. La formation de propylène peut s'interpréter comme dans le cas précédent ; l'hypothèse relative à l'action du sodammonium agissant simplement par son métal alcalin a même ici une réelle valeur en raison des résultats obtenus par Friedel et Ladenbourg dans l'action du sodium sur le chloracétol. Au point de vue du rendement en carbures on trouve les proportions suivantes :

C^3H^8	63,8 % du chloracétol
C^3H^6	13,6 % »

Le mélange gazeux recueilli se compose de 82,4 % de propane et de 17,6 % de propylène.

Si l'on fait abstraction des réactions secondaires, qui n'ont pas été étudiées, pour ne tenir compte que de la réaction hydrogénante, les quelques exemples que je viens de citer, permettent de tirer les conclusions suivantes :

Les métaux-ammoniums se comportent comme hydrogénants, par suite de leur transformation en amidure, vis-à-vis des dérivés halogénés bisubstitués dans lesquels les deux subs-

titutions sont faites sur le même atome de carbone : ces dérivés ayant pour formule générale $R.CHX^2$ ou $R.CX^2.R'$ R et R', pouvant être remplacés par un atome d'hydrogène.

L'action hydrogénante des métaux-ammoniums se poursuivant avec les dérivés polysubstitués du méthane comme : $CHCl^3, CHI^3, CCl^4$, en régénérant le méthane, il est probable que cette hydrogénation aurait lieu également avec les dérivés de la forme $R.CX^3$.

Je me propose de revenir sur ces réactions et d'étudier en particulier l'action de AzH^2Na sur les dérivés bisubstitués appartenant aux deux groupes précédents.

CHAPITRE III

APPLICATION DES MÉTAUX-AMMONIUMS. NOUVELLE MÉTHODE DE DOSAGE DES HALOGENES DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES.

En étudiant l'action des métaux-ammoniums sur les différents composés organiques renfermant des halogènes (série grasse et série aromatique), j'ai été amené à opérer dans certains cas sur une quantité exactement connue de matière, sur laquelle je faisais réagir le sodammonium jusqu'à coloration persistante. J'ai remarqué que l'on retrouve toujours à l'état de sel haloïde alcalin, tout l'halogène correspondant à la quantité de substance employée. La conclusion naturelle de ces faits d'expériences était de chercher à utiliser cette propriété pour le dosage des halogènes dans les composés organiques.

Principe de la Méthode. — Si on traite par $Az^2H^6Na^2$ ou $Az^2H^6K^2$ une molécule d'un composé organique quelconque, renfermant un ou plusieurs atomes d'halogène, celui-ci est pris totalement par le métal alcalin de l'ammonium et donne le sel haloïde correspondant. On obtient donc, dans tous les cas, un chlorure, un bromure ou un iodure alcalin qu'il est facile de doser, soit volumétriquement, soit par précipitation et pesée à l'état de sel haloïde d'argent.

Mode opératoire : 1° Corps gazeux. — Ce cas ne se présente pas fréquemment ; je l'indiquerai néanmoins parce qu'il m'a servi à vérifier la pureté du chlorure de méthyle que j'ai utilisé. L'appareil employé est le gazomètre que j'ai décrit au commencement de ce travail ; il suffit d'envoyer un volume connu de gaz dans une solution de sodammonium, en évitant bien entendu de décolorer la solution. Une fois l'ammoniac évaporé, il reste dans le tube un résidu solide que l'on traite comme je vais l'indiquer à propos des liquides et des solides.

2° *Corps liquides.* — Pour les liquides et les solides, l'appareil employé est des plus simples ; il se réduit en effet à un gros tube à essais de 25 millimètres de diamètre environ sur une vingtaine de centimètres de long. Ce qu'on appelle généralement dans le commerce « tube à glucose » convient très bien pour cette opération. On pèse le liquide dans une ampoule de verre mince comme pour une analyse organique ; il faut avoir soin de fermer cette ampoule le plus près possible du renflement, afin que la partie effilée qui peut contenir un peu de liquide soit complètement immergée dans l'ammoniac. On place cette ampoule ainsi préparée dans le tube à essais ; si la matière est volatile (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , etc.), on refroidit le tube dans CO_2 solide pendant quelques minutes puis on détermine la rupture de l'ampoule en frappant le fond du tube sur l'intérieur de la main. On replonge alors immédiatement le tube dans un mélange de CO_2 solide et d'acétone, et on y verse de 10 à 15 cc. d' AzH_3 liquide que l'on vient de liquéfier dans un autre tube semblable au précédent. En général il faut employer une quantité d'ammoniac suffisante pour bien fluidifier la masse des produits qui prennent naissance au cours de la réaction.

La matière peut se dissoudre ou non dans l'ammoniac ; ce détail n'a pas d'importance. On ajoute alors un petit morceau de sodium bien décapé, de la grosseur d'un pois environ ; il se forme immédiatement une coloration bleue qui disparaît par agitation tant que l'attaque se produit. Si la réaction est trop vive, on la modère en plongeant le tube dans le mélange réfrigérant. La réaction est terminée quand la coloration bleue persistante est obtenue ; cette coloration doit persister au moins un quart d'heure en agitant fréquemment. L'attaque, pour être complète, n'exige en général que 10 à 15 minutes.

On laisse partir AzH_3 , et il reste dans le tube une matière solide formée de sel haloïde de sodium, de sodium en excès et de divers produits provenant de la réaction. Le sodium est détruit par l'alcool, le tout additionné d'eau et filtré s'il y a lieu. On additionne la liqueur alcaline d'une goutte de phtaléine et on neutralise exactement par de l'acide azotique étendu. Dans

un grand nombre de cas on a ainsi une liqueur incolore ou légèrement colorée sur laquelle on peut effectuer un dosage volumétrique au moyen de liqueurs titrées de sulfocyanate d'ammonium et d'azotate d'argent, en présence d'alun de fer ammoniacal comme indicateur. Au cas où le virage ne serait pas absolument net on a toujours la ressource d'effectuer un dosage pondéral sur une autre prise d'essai de la même liqueur.

Dans d'autres cas, en particulier pour les dérivés halogénés de la série aromatique, la solution aqueuse est tellement colorée qu'on ne saurait effectuer sur elle un titrage volumétrique avec précision, ni même être sûr d'obtenir un précipité pur de sel d'argent. La solution, neutralisée comme il a été dit plus haut, sera alors additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque, jusqu'à réapparition de la couleur rouge due à la phthaléine, puis évaporée à sec au bain-marie dans un petit vase cylindrique de bohème. Le résidu solide sera ensuite maintenu à 150-160° à l'étuve pendant une heure environ ; dans ces conditions la matière organique est en général soit volatilisée, soit insolubilisée par suite d'une destruction plus ou moins complète. En reprenant par l'eau on obtient, après filtration, une liqueur incolore ou légèrement colorée sur laquelle on peut effectuer un dosage avec certitude. Il est bien évident que pour doser l'iode par exemple, on pourra employer, outre les deux méthodes que je viens d'indiquer, celle que l'on préférera pour le dosage de cet élément. On pourra, par exemple, décomposer l'iodure de sodium par $(\text{SO}_4)^3\text{Fe}^2$ et titrer l'iode mis en liberté par l'hyposulfite de sodium.

3° *Corps solides*. — Si le corps est soluble dans AzH^3 , il n'y a pas de précautions particulières à prendre ; dans le cas contraire il faudra bien le pulvériser pour faciliter l'action du sodammonium. Comme on n'essaiera pas auparavant la solubilité du produit dans l'ammoniac, il vaudra mieux dans tous les cas l'employer à l'état de poudre très fine. On opérera ensuite comme il a été dit pour les liquides.

J'ai effectué, par cette méthode, un certain nombre de dosages dont je vais donner les résultats. Ces dosages ont été effec-

tués sur des corps dont les constantes physiques avaient été au préalable rigoureusement contrôlées.

Chlorure de Méthylène CH_2Cl_2 .

Poids de substance	0 gr. 5243
Poids de AgCl	1 gr. 767
Trouvé pour 100	Calculé
$\text{Cl} = 83,34$	83,52

Benzène hexachloré C_6Cl_6 .

Ce corps est insoluble dans AzH^3 liquide, et on doit mettre une assez grande quantité de sodium pour obtenir la coloration persistante. Il fournit des produits bruns et rentre dans le cas où l'on doit évaporer à sec et détruire ensuite la matière organique.

Poids de substance.....	0 gr. 1128	
Poids de AgCl	0 gr. 340	
	Trouvé	Calculé
Cl pour cent.....	74,54	74,71

Ce dosage est intéressant, parce que les dérivés chlorés du benzène ne cèdent leur chlore que sous l'influence d'agents très énergiques.

Chlorhydrate de Benzidine $(\text{C}_6\text{H}_4\text{AzH}_2)_2\text{HCl}$.

Le chlorhydrate de benzidine est très soluble dans AzH^3 liquide et par conséquent facilement attaquable par le sodammonium.

Poids de substance	0 gr. 3549
Poids de AgCl	0 gr. 395

	Trouvé	Calculé
Cl pour cent.....	27,51	27,58



Préparé par l'action du mélange sulfo-nitrique sur la benzine, ce corps fondait à 83°.

Poids de Matière	o gr. 4445
Poids de AgCl	o gr. 4025

	Trouvé	Calculé
Cl pour cent.....	22,41	22,50



Ce corps possédait le point de fusion indiqué $F = 71^\circ$; il est très soluble dans AzH^3 liquide.

Poids de substance	o gr. 9211
Poids de AgCl.....	1 gr. 0338

	Trouvé	Calculé
Cl pour cent.....	27,74	27,80

Afin que je puisse comparer les résultats obtenus par ma méthode avec ceux fournis par le procédé classique de Carius, M. Kling a bien voulu me confier deux corps cristallisés qu'il avait analysés par la méthode ordinaire ; ces produits avaient pour formule brute $C^8H^{12}O^6Cl^2$ et $C^7H^{10}O^5Cl^2$ (2).

I,

	Trouvé Sodammonium	Trouvé Carius	Calculé pour $C^8H^{12}O^6Cl^2$
Cl pour 100	25,74 et 25,78	25,57 et 25,78	25,81
			5

II,

	Trouvé Sodammonium	Trouvé Carius	Calculé pour $C^7H^{10}O^5Cl^2$
Cl pour 100	28,87 et 28,90	28,88 et 28,92	28,97

Voici, résumés dans le tableau suivant, les résultats des analyses effectuées sur des corps appartenant à différentes séries.

Corps analysés		Halogène	
		Calculé p. 100	Trouvé p. 100
Chlorure de méthyle	$CH^3.Cl$	70,23	70,16
Iodure de méthyle	$CH^3.I$	89,42	89,36
Iodure d'éthyle.	C^2H^5I	81,38	81,29
Chlorure de propyle.	C^3H^7Cl	45,15	45,02
Iodure de propyle.	C^3H^7I	74,67	74,59
Bromure d'isopropyle.	C^3H^7Br	65,04	64,96
Iodure d'isobutyle	C^4H^9I	68,99	68,72
Chlorure d'isobutyle	C^4H^9Cl	38,31	38,20
Iodure d'isoamyle.	$C^5H^{11}I$	64,11	63,98
Chlorure d'isoamyle.	$C^5H^{11}Cl$	33,27	33,08
Iodure d'hexyle.	$C^6H^{13}I$	59,87	59,44
Iodure d'octyle.	$C^8H^{17}I$	52,88	52,81
Chlorure de méthylène	CH^2Cl^2	83,52	83,44
Chlorure d'éthylidène.	$C^2H^4Cl^2$	71,70	71,59
Chloracétol.	$C^3H^6Cl^2$	62,77	62,64
Chloroforme	$CHCl^3$	89,12	89,00
Iodoforme	CHI^3	96,70	96,56
Bromoforme	$CHBr^3$	94,85	94,78
Tétrachlorure.	CCl^4	92,19	91,90
Chlorure d'éthylène.	$C^2H^4Cl^2$	71,70	71,70
Bromure de propylène	$C^3H^6Br^2$	79,38	79,29
Bromure d'isobutylène	$C^4H^8Br^2$	74,07	73,89
Tétrachlorure d'acétylène.	$C^2H^2Cl^4$	84,50	84,38
Sesquichlorure de carbone	C^2Cl^6	89,87	89,78
Hydrate de chloral	$C^2H^3O^2Cl^3$	64,35	64,22

1. MM. Harriot et A. Kling viennent de constater tout récemment que le Sodammonium enlève aux chloraloses leurs 3 atomes de chlore (*C. R.*, t. 156, p. 1380-1913).

Corps analysés		Halogène	
		Calculé p. 100	Trouvé p. 100
Glycol monochlorhydrine.	C ² H ⁵ OCl	44,09	44,09
Epidichlorhydrine α	C ³ H ⁴ Cl ²	63,96	63,79
Epichlorhydrine α	C ³ H ⁵ OCl	38,37	38,18
Benzène monochloré	C ⁶ H ⁵ Cl.	31,55	31,49
Dibromobenzène (p)	C ⁶ H ⁴ Br ²	67,77	67,69
Benzène hexachloré	C ⁶ Cl ⁶	74,71	74,54
Hexachlorure de benzène	C ⁶ H ⁶ Cl ⁶	73,15	73,12
Toluène bromé (o)	C ⁷ H ⁷ Br	46,78	46,72
Toluène bromé (p)	C ⁷ H ⁷ Br	46,78	46,74
Chlorure de benzyle	C ⁷ H ⁷ Cl.	28,06	27,96
Chlorhydrate de benzdine	C ¹² H ¹⁴ Az ² Cl ²	27,58	27,51
Chloronitrobenzène (1-2)	C ⁶ H ⁴ AzO ² Cl.	22,50	22,38
Chloraniline (para).	C ⁶ H ⁵ AzCl.	27,80	27,74
Chloronitrobenzène (1-4)	C ⁶ H ⁴ AzO ² Cl.	22,50	22,41
Orthiodoparanitraniline	C ⁶ H ³ Az ² O ² I	48,08	47,92
Anhydride tétraiodophtalique.	C ⁹ O ³ I ⁴	76,50	76,41
Paraïododiméthylaniline	C ⁸ H ¹⁰ AzI	51,39	51,28
Parabromacétanilide	C ⁸ H ⁸ AzOBr	37,35	37,23
Chlorure de cinnamyle	C ⁹ H ⁷ OCl	21,29	21,14
Acide α dibromopropionique	C ³ H ⁴ O ² Br ²	68,95	68,78
Phénol tribromé.	C ⁶ H ³ OBr ³	72,50	72,21
Anthracène bibromé.	C ¹⁴ H ⁸ Br ²	47,61	47,44
Pinène monochlorhydrate	C ¹⁰ H ¹⁷ Cl.	20,57	20,41
Camphre monobromé α.	C ¹⁰ H ¹⁵ OBr.	34,60	34,42
Camphre bibromé	C ¹⁰ H ¹⁴ OBr ²	51,58	51,33

Ces résultats montrent que la méthode ne le cède en rien comme précision aux méthodes classiques de la chaux ou des tubes scellés de Carius ; ces méthodes sont inapplicables quand il s'agit de composés volatils. Quant au Carius, en particulier, tous ceux qui l'ont employé en connaissent les inconvénients : éclatement fréquent des tubes sous l'influence de la pression des gaz de la réaction ; danger à l'ouverture des tubes et difficulté de recueillir intégralement tout le précipité d'argent. Parmi les autres méthodes proposées, je citerai celle de Batbigny et Chavanne, instituée principalement pour doser l'iode dans les composés organiques et pour séparer ce dernier du chlore et du brome ; cette méthode s'applique également bien à l'analyse

des corps chlorés et bromés ; elle est infiniment plus simple et plus rapide que les deux précédentes.

Stepanow (*Deutsch. chem. Ges.*, t. 39, p. 4056, 8-12, 1906) propose de doser les halogènes dans les composés organiques à l'aide du sodium métallique et de l'alcool éthylique. On opère au bain-marie et à l'ascendant ; il faut employer 25 fois plus de sodium qu'il n'en faut pour que la réaction soit complète. Cette méthode est évidemment inapplicable aux corps volatils et je doute fort qu'on puisse être absolument certain d'enlever dans tous les cas la totalité de l'halogène fixé sur la substance.

La méthode que je propose ici est absolument générale puisqu'elle s'applique à tous les corps : gaz, liquides et solides ; elle ne présente aucun danger d'explosion car les réactions se font à basse température et en tube ouvert. Je crois également qu'aucune autre méthode ne la dépasse en rapidité ; la réaction s'effectuant en quelques minutes permet de faire facilement 5 ou 6 dosages par jour. Enfin elle présente l'immense avantage d'indiquer la fin de la réaction par l'apparition de la coloration bleue persistante du sodammonium.

MM. Dupont, Freundler et Marquis dans leur excellent *Manuel de Travaux pratiques de Chimie Organique* ont bien voulu citer ma méthode ; ils font ressortir qu'elle rendra de très grands services pour l'analyse des composés volatils, mais qu'elle nécessite un outillage un peu spécial. Je tiens à faire remarquer, qu'au contraire, l'installation nécessaire est des plus simples : il suffit d'avoir un récipient d'ammoniac, ce qui n'est pas plus compliqué, à notre époque, que d'avoir un siphon d'anhydride sulfureux ou de chlorure de méthyle. Ce récipient d'ammoniac, qu'un laboratoire peut installer une fois pour toutes peut être rempli du jour au lendemain, dans une usine s'occupant de cette fabrication ; il y a des récipients de 10 kilos et au-dessus. Avec 10 kilos d'ammoniac liquide on peut effectuer au moins 1.500 dosages ; or, je crois que dans un laboratoire de chimie organique, ayant même l'importance de celui de la Sorbonne, 1.500 dosages d'halogènes correspondent à un ensemble de recherches de plusieurs années. Quand à CO_2

solide, c'est également un produit courant et une poignée de neige carbonique suffit pour faire une expérience.

Pour liquéfier l'ammoniac, on n'a pas besoin non plus de vase Dewar ; on peut se confectionner soi-même un vase cylindrique en zinc à double paroi, dont on comble l'intervalle par de la sciure de bois, par exemple.

La critique de cette méthode, au sujet de l'outillage spécial qu'elle nécessite, n'est donc pas fondée.

TROISIÈME PARTIE

ACTION DES MÉTAUX-AMMONIUMS SUR LES ALCOOLS. APPLICATION A LA PRÉPARATION DES ALCOOLATES MÉTALLIQUES

CHAPITRE PREMIER

ALCOOLATES ALCALINS DÉRIVÉS DES MONOALCOOLS

Au point de vue de l'énergie des réactions il y a lieu de diviser les alcools en alcools primaires, secondaires et tertiaires. Avec les alcools primaires, la réaction est immédiate ; dès que le métal-ammonium arrive au contact de l'alcool, disous dans AzH^3 liquide, la décoloration se produit avec dégagement d'hydrogène. Avec les alcools secondaires et tertiaires, la coloration bleue persiste quelques instants avant de disparaître, et au fur et à mesure que la quantité d'alcool libre diminue, le phénomène se ralentit. A cause de cette lenteur relative, j'ai limité mes expériences à l'étude de l'action des alcools primaires sur les métaux-ammoniums.

Les alcoolates de sodium et de potassium sont bien connus ; ils s'obtiennent, comme on le sait, par l'action des métaux alcalins sur les alcools correspondants. Au point de vue de cette préparation il y a lieu de faire la remarque suivante : quand on cherche à dissoudre 1 atome de sodium dans 1 molécule d'alcool, on s'aperçoit qu'on n'arrive pas à faire disparaître

tout le sodium. L'alcoolate formé se dépose en une masse gélatineuse englobant du métal alcalin, ce qui empêche la réaction d'être totale ; pour dissoudre complètement le métal, on doit employer un large excès d'alcool. Dans ces conditions, on obtient des alcoolates combinés à un certain nombre de molécules d'alcool, qu'il faut ensuite chasser en chauffant dans le vide ou dans un courant d'hydrogène.

C'est pourquoi certains chimistes, dans le but d'obtenir des alcoolates exempts d'alcool combiné, ont imaginé de faire réagir les métaux alcalins sur les alcools, en présence d'un dissolvant dans lequel l'alcoolate formé est insoluble ; celui-ci précipite au fur et à mesure de sa formation sans avoir le temps de se combiner à l'excès d'alcool qui reste dissous dans le solvant. C'est ainsi que Brühl et Biltz (*D. Ch. G.*, t. 24, p. 649) ont préparé le bornéol et le menthol sodés, le méthylate et l'éthylate de sodium exempts d'alcool combiné, en employant comme dissolvant le toluène ou mieux le xylène bien secs. On peut dans ces conditions faire réagir la quantité de sodium théorique, mais il faut néanmoins chauffer pendant 16 heures environ.

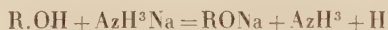
La particularité intéressante que présente l'emploi des métaux-ammoniums, est de pouvoir faire réagir sur les alcools la quantité théorique de métal alcalin à froid. En effet, si on emploie une quantité d'alcool relativement faible par rapport à la quantité d'ammoniac liquide, celui-ci joue le même rôle que le xylène employé par Brühl et Biltz comme dissolvant de l'alcool. L'alcoolate formé moins soluble dans le mélange d'alcool et d'ammoniac que dans l'alcool seul, précipite dès qu'il prend naissance, tandis que l'alcool reste en solution et peut ainsi réagir sur une nouvelle dose de métal-ammonium. Au contraire, très souvent on a besoin d'employer un volume d'alcool assez grand par rapport au volume d'ammoniac liquide ; dans ce cas, au début, la décoloration de l'ammonium alcalin n'est pas suivie immédiatement de la précipitation de l'alcoolate qui est soluble dans l'alcool. Ce n'est qu'à partir du moment où la solution est saturée qu'il se dépose des cristaux qui sont une

combinaison d'alcoolate et d'alcool $\text{RONa} + x\text{ROH}$. L'ammonium alcalin réagit très bien sur cette combinaison insoluble pour saturer l'alcool combiné :



de telle sorte que dans tous les cas on peut obtenir, si l'on veut, des alcoolates exempts d'alcool combiné.

Préparation et Analyse des Alcoolates. — La technique que j'ai employée pour étudier ces réactions étant toujours la même, je vais la décrire une fois pour toutes. Pour chaque alcool j'ai fait deux expériences : l'une consistait à employer une quantité exactement connue d'alcool, dissoute dans l'ammoniac, et à faire réagir le métal ammonium jusqu'à coloration persistante. La quantité d'hydrogène dégagé devait correspondre à la réaction :



dans l'hypothèse de la formation d'un alcoolate.

La deuxième expérience avait pour but la préparation du produit solide dont l'analyse devait concorder avec les résultats fournis par le dégagement d'hydrogène.

Cette préparation s'effectue dans un appareil à deux branches ayant la forme indiquée par la figure 7.

On commence par introduire en C un poids connu de métal alcalin ; en A se trouve l'alcool dont l'introduction s'est faite par le tube D, dont l'extrémité a été ensuite fermée au chalumeau. On liquéfie en A une quantité suffisante d' AzH^3 ; en refroidissant l'ampoule C avec un peu de bouillie carbonique on forme l'ammonium alcalin dont la solution coule dans l'alcool ; on s'arrête quand la coloration bleue persistante est obtenue. On débarrasse l'alcoolate formé de l'ammonium en excès par des lavages à l'ammoniac liquide ; pour cela on scelle l'appareil en E, au moyen du chalumeau, dans le but de le rendre plus maniable. On décante l'ammoniac de A en B, puis abandonnant cette branche à la température ordinaire et refroi-

dissant A, on redistille cet ammoniac sur le produit à laver. On répète ces opérations jusqu'à ce que le liquide condensé en A soit incolore. Les diverses opérations que je viens de décrire s'effectuant dans un courant d' AzH^3 pur et sec, pour les prépa-

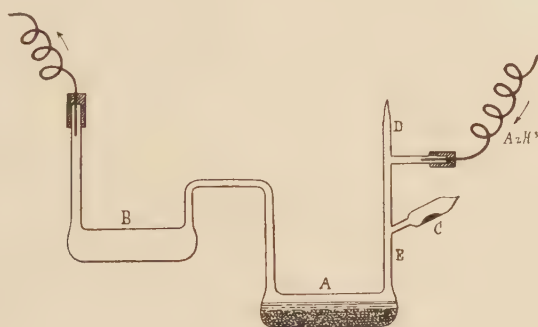


Fig. 7.

ratifs, puis en tube scellé pour la réaction et les lavages, on évite toute trace d'air et d'humidité, condition indispensable pour avoir des produits purs.

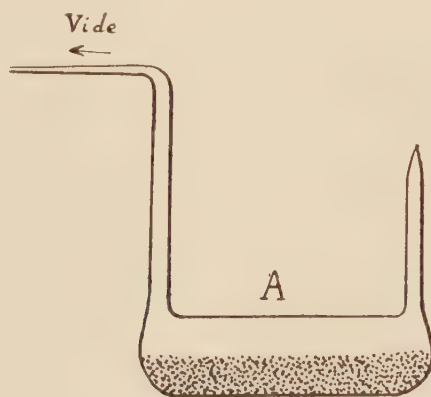


Fig. 8.

Analyse. — L'ammoniac étant évaporé, on sépare au chalumeau la branche A contenant le produit à analyser, de façon à ne conserver que la partie de l'appareil représentée par la figure 8.

On y fait le vide au bain-marie, jusqu'à poids constant en utilisant le dispositif indiqué pour le dosage de l'amidure de sodium. L'analyse organique a été effectuée en brûlant la matière dans un courant d'oxygène, après l'avoir recouverte au préalable de chromate de plomb additionné de 1/20^e en poids de bichromate de potassium, selon les indications de Frésenius. Ce savant a montré que dans ces conditions il n'y avait pas trace de CO² retenu par les bases.

Alcoolates de Sodium.

Ces corps étant bien connus, je me bornerai à donner les résultats analytiques pour indiquer le degré de pureté dans lequel ils ont été obtenus.

MÉTHYLATE DE SODIUM CH³ONa.

Alcool mis en expérience.....	10,212 millimolécules
Hydrogène recueilli.....	10,322 milliat., ou 115 cc. 6
Hydrogène théorique.....	10,212 milliat., ou 114 cc. 4

Analyse organique et dosage de Sodium.

	Trouvé	Calculé pour CH ³ ONa
C pour 100.....	22,06	22,19
H pour 100	5,51	5,58
Na pour 100	42,70	42,62

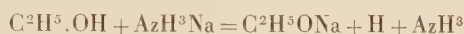
ETHYLATE DE SODIUM C²H⁵ONa.

Alcool mis en expérience.....	18,644 millimol.,
Hydrogène recueilli.....	18,751 milliat.,
Hydrogène théorique.....	18,644 »

Analyse organique et dosage de Sodium

	Trouvé	Calculé
C pour 100	35,10	35,24
H pour 100	7,36	7,40
Na pour 100	33,91	33,85

résultats conformes à la réaction :

ISOBUTYLATE DE SODIUM $\text{C}^4\text{H}^9\text{ONa}$

Alcool mis en expérience.....	14,812 millimol.,
Hydrogène recueilli.....	14,924 milliat.,
Hydrogène théorique.....	14,812 »

Analyse Organique et dosage de sodium.

	Trouvé	Calculé
C pour 100	49,72	49,93
H pour 100	9,36	9,43
Na pour 100	24,02	23,98

ISOAMYLATE DE SODIUM $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{ONa}$

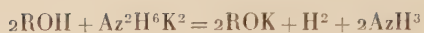
Alcool mis en expérience.....	15,134 millimol.,
Hydrogène recueilli.....	15,241 milliat.,
Hydrogène théorique.....	15,134 »

Analyse Organique et dosage de sodium.

	Trouvé	Calculé
C pour 100	54,31	54,48
H pour 100	9,98	10,06
Na pour 100	20,98	20,92

Alcoolates de Potassium.

Le potassium réagit sur les alcools, comme le sodammonium :



Ces alcoolate ont été analysés comme ceux de sodium et ont donné des résultats comparables ; comme ils n'ont rien de particulier, je ne m'attarderai pas à les décrire. Je passerai immédiatement à l'étude des alcoolate de lithium qui sont moins connus,

Alcoolate de Lithium.

Dans l'étude des propriétés du lithium on a évidemment fait réagir ce métal sur l'alcool éthylique ; on a constaté qu'il y a attaque avec dégagement d'hydrogène et formation d'éthylate.

Mais cette attaque est assez lente, le lithium étant intermédiaire, au point de vue propriétés, entre les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux ; ces derniers n'étant pas, ou presque pas attaqués à froid. De plus le prix élevé de ce métal, obligeant à opérer sur de petites quantités, n'a pas permis d'effectuer une étude complète de ses alcoolate.

Par l'emploi du lithium-ammonium, on peut préparer les alcoolate très purs, tout en opérant sur de petites quantités. Le lithium employé était en petites baguettes très brillantes, mais comme il ne peut être obtenu aussi pur que le sodium et le potassium j'ai dû modifier légèrement l'appareil précédemment décrit.

Cette modification consiste dans l'adjonction d'un dispositif permettant de filtrer la solution bleue de lithium-ammonium (fig. 9). L'alcool est introduit par le tube C que l'on sépare ensuite au chalumeau ; le renflement D contient le filtre formé de couches alternatives de coton de verre et d'amiante calcinée, le tout étant convenablement tassé. Le lithium en morceaux est déposé sur ce filtre par l'ouverture E que l'on ferme à la lampe ; pendant toutes ces opérations un courant d'ammoniac sec circule dans tout l'appareil. On liquéfie en A une certaine quantité d' AzH^3 pour dissoudre l'alcool ; on fait de même en D pour

dissoudre le lithium-ammonium. En refroidissant A convenablement et augmentant la pression en D, on fait passer à travers le filtre la solution bleue qui vient se décolorer au contact de l'alcool. On recommence cette opération tant qu'il reste du lithium ; les impuretés que peut contenir le métal (oxyde, azoture) qui sont insolubles restent sur le filtre. On obtient ainsi les alcoolates de lithium très blancs et très purs. Les lavages se font comme précédemment.

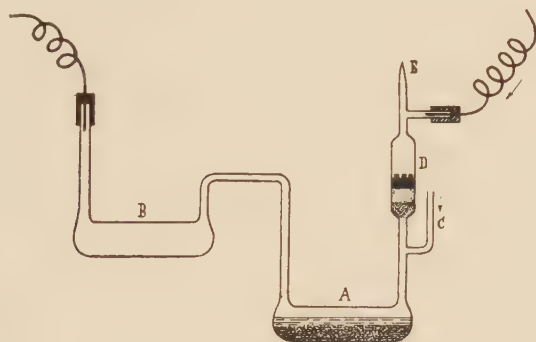


Fig. 9.

Afin de ne pas perdre de lithium, je faisais réagir tout le métal mis en expérience ; dans ces conditions on est obligé d'employer un léger excès d'alcool, de telle sorte que dans certains cas j'ai eu des alcoolates en combinaison avec l'alcool correspondant. Ceci n'a pas d'importance, car cet alcool combiné est éliminé dans le vide à 100°.

MÉTHYLATE DE LITHIUM CH^3OLi .

Avec le lithium-ammonium et les ammoniums alcalino-terreux, la transformation en amidure et hydrogène est si rapide que la mesure du volume gazeux ne peut donner aucun renseignement précis. L'analyse de l'alcoolate formé donnera seule des indications sur le sens du phénomène.

Avec l'alcool méthylique la décoloration est accompagnée de la précipitation immédiate du méthylate, celui-ci étant insoluble à -50° , même dans un excès d'alcool.

Analyse

	Trouvé	Calculé pour CH^3OLi
C	31,42	31,53
H	7,90	7,93
Li	18,49	18,47

Le lithium a été dosé volumétriquement par l'acide sulfurique titré, l'action de l'eau sur l'alcoolate donnant immédiatement la réaction :



Comme moyen de contrôle j'ai dosé, dans quelques cas, le lithium à l'état de phosphate.

Le méthylate de lithium est cristallisé ; sa formation doit être exprimée par l'équation :



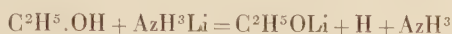
ETHYLATE DE LITHIUM $\text{C}^2\text{H}^5\text{OLi}$.

L'éthylate de lithium est au contraire très soluble dans l'alcool correspondant ; aussi n'obtient-on qu'un très faible précipité ; mais si on laisse partir AzH^3 sans décantier, on obtient une masse cristallisée en écailles ayant l'apparence de l'acide borique. Dans le vide, ces cristaux s'effleurissent en perdant leur alcool, lentement à froid, rapidement à 100° . On obtient finalement une masse poreuse, amorphe et très blanche.

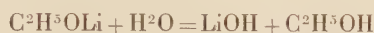
Analyse

	Trouvé	Calculé
C pour cent.....	45,98	46,09
H pour cent	9,64	9,67
Li pour cent	13,60	13,50

Ces résultats permettent de traduire l'action du lithium-ammonium sur l'alcool éthylique par l'équation :

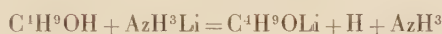


L'eau décompose l'éthylate de lithium avec un grand dégagement de chaleur qui volatilise l'alcool.



ISOBUTYLATE DE LITHIUM $\text{C}^4\text{H}^9\text{OLi}$.

L'isobutylate est soluble dans un excès d'alcool isobutylique ; la préparation se fait exactement comme dans le cas de l'éthylate :



Analyse

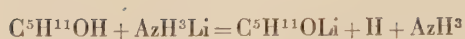
	Trouvé	Calculé
C pour cent	59,78	59,92
H pour cent	11,28	11,32
Li pour cent	8,84	8,77

L'isobutylate est une poudre blanche, amorphe, décomposable par l'eau en régénérant l'alcool isobutylique :



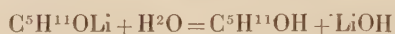
ISOAMYLATE DE LITHIUM $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OLi}$.

Dans le cas de l'alcool amylique on n'obtient pas non plus de précipité, mais il se sépare une couche liquide très épaisse, insoluble dans l'ammoniac et qui est probablement une combinaison $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OLi} + x\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OH}$. Dans le vide, à froid, des cristaux apparaissent ; ils s'effleurissent à 100° et on a une poudre blanche amorphe d'isoamylate de lithium :

*Analyse*

	Trouvé	Calculé
C pour cent	63,61	63,75
H pour cent	11,74	11,77
Li pour cent	7,49	7,47

L'eau le décompose avec dégagement de chaleur et mise en liberté d'alcool amylique qui vient surnager à la surface :



CHAPITRE II

ALCOOLATES ALCALINS DÉRIVÉS DES POLYALCOOLS

Le procédé de préparation des alcoolates au moyen des métaux-ammoniums devient particulièrement intéressant avec les alcools polyatomiques : glycol, glycérine, érythrite, mannite. On sait en effet que cette préparation devient de plus en plus difficile, à mesure que l'on avance dans la série, et qu'elle exige des moyens détournés, Wurtz ⁽¹⁾ a eu beaucoup de peine à faire réagir le sodium sur le glycol ; à partir de la glycérine inclusivement, on ne peut plus faire réagir directement le métal alcalin. Avec ce dernier alcool, l'attaque est très lente à froid et s'arrête bientôt ; si l'on chauffe, la matière noircit et il se produit une explosion. Les difficultés seraient insurmontables avec les alcools solides comme l'érythrite et la mannite. Par l'emploi des métaux-ammoniums on arrive au contraire, à faire réagir sans difficulté, les métaux alcalins dont ils sont formés. J'étudierai, dans ce chapitre, les alcoolates dérivés du glycol, de l'érythrite et de la mannite.

Alcoolates dérivés du Glycol.

L'acide glycolique donnant des sels qu'on appelle des glycolates, je donnerai aux alcoolates dérivés du glycol le nom de glycol-alcoolates, afin d'éviter toute confusion.

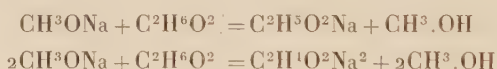
1. *Ann. de Phys. et Chim.*, 3 t. 55, page 343.

GLYCOL-MONOALCOOLATE DE SODIUM



Jusqu'à présent les glycol-alcoolates de sodium et de potassium étaient seuls connus. Würtz ⁽¹⁾, dans son travail classique sur le glycol annonçait que ce corps s'unit au sodium pour donner deux dérivés : 1° le glycol monosodé, obtenu par l'action du sodium à froid sur le glycol ; 2° le glycol disodé, obtenu par fusion du dérivé monosodé solide avec un deuxième atome de sodium à 190°. Avec le potassium l'action est tellement violente que le produit prend feu en charbonnant le glycol.

M. de Forcrand ⁽²⁾ a constaté tout d'abord qu'il était impossible de dissoudre entièrement un atome de sodium dans une molécule de glycol, et que, de plus, pour effectuer la deuxième substitution par l'action du glycol monosodé solide sur une nouvelle quantité de sodium, il fallait opérer à une température telle qu'il y avait destruction complète de la matière. C'est pourquoi ce savant a imaginé, pour obtenir les deux glycols sodés purs, une méthode élégante basée sur ce fait, que le glycol déplace les alcools méthylique et éthylique de leurs dérivés sodés, conformément aux équations suivantes :



L'action du sodammonium sur le glycol conduit immédiatement au dérivé monosodé :

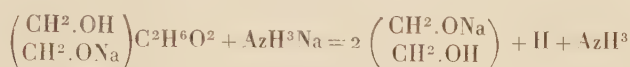


Cette équation a été justifiée par la mesure du volume d'hydrogène dégagé et l'analyse du dérivé sodé. Au sujet de cette réaction il y a lieu de faire la remarque suivante : la décolora-

1. Würtz. *Ann. Phy. et Chim.* [3], t. 55, p. 412.

2. De Forcrand (*C. R.*, t. 107, 1888, p. 343) ; (*C. R.*, 1891, p. 1048).

tion du sodammonium d'abord très rapide au début, devient plus lente à partir du moment où il s'est dégagé la moitié de l'hydrogène correspondant à l'équation (a). Si, à ce moment, on analyse le produit solide cristallisé qui a pris naissance, on trouve qu'il correspond à la formule $(\text{CH}^2.\text{ONa}.\text{CH}^2\text{OH}) + \text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2$, combinaison équimoléculaire de glycol monosodé et de glycol, déjà décrite par M. de Forcrand ⁽¹⁾. Le sodammonium réagit ensuite plus lentement sur cette combinaison pour donner le dérivé monosodé exempt de glycol.



Aussi, dans cette préparation, il faut entendre par coloration persistante une coloration durant douze heures environ ; on constate d'ailleurs qu'à ce moment il ne se dégage plus d'hydrogène :

Glycol employé.....	1 gr. 8167	valant	29,282 millimol.,
Hydrogène dégagé.....	330 cc. 2	valant	29,482 milliat.,
Hydrogène théorique.....	328 cc.	valant	29,282 »

Analyse du dérivé sodé.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2\text{Na}$
C pour 100	28,46	28,54
H pour 100	6,04	5,99
Na pour 100.....	27,58	27,41

Au sujet de ces analyses on pourrait faire l'objection suivante : elles ne permettent pas d'affirmer que l'on est en présence du composé $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2\text{Na}$, car le dérivé qui aurait pour formule $(\text{CH}^2.\text{ONa})^2 + \text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2$ donnerait les mêmes résultats analytiques. Cette objection serait d'autant plus légitime qu'elle s'appuierait sur la propriété que possèdent les alcoolates de se combiner à un excès d'alcool. Pour y répondre, j'ai préparé

1. De Forcrand (*C. R.*, 1883, t. 107, p. 1160).

une certaine quantité de glycol sodé sur lequel j'ai fait réagir l'iodure d'éthyle ; dans ces conditions j'ai obtenu l'éther mono-éthylique du glycol $\text{CH}^2.\text{OH} - \text{CH}^2\text{O}.\text{C}^2\text{H}^5$ et non l'éther diéthylique qui aurait dû se produire avec du glycol disodé. Il ne subsiste donc plus aucun doute sur la composition de ce produit. Le glycol monoalcoolate obtenu par ce procédé est un produit blanc très bien cristallisé, tandis que celui de M. de Forcrand est amorphe.

GLYCOL DISODÉ OU GLYCOL-DIALCOOLATE DE SODIUM.

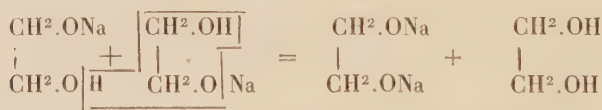


Si on chauffe le glycol monosodé cristallisé dans un courant d'hydrogène pur et sec, il commence à perdre du glycol vers 165° ; à 200° le départ du glycol devient très rapide. Quand la réaction est terminée, il reste dans le tube une masse dure et amorphe constituée par du glycol disodé. Les dernières traces de glycol étant difficiles à éliminer il est bon, vers la fin de l'opération, d'élever la température à $210-220^\circ$ et de la maintenir ainsi pendant une heure environ.

Analyse

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Na}^2$
C pour 100	22,48	22,61
H pour 100	3,81	3,78
Na pour 100	43,46	43,34

Cette action de la chaleur sur le glycol monosodé ne peut s'expliquer que par le mécanisme suivant :



c'est-à-dire que deux molécules de glycol monosodé se sont

unies pour perdre une molécule de glycol avec formation de glycol disodé, transformation analogue à celle d'un bicarbonate alcalin qui, chauffé, perd de l'anhydride carbonique et de l'eau, avec formation de carbonate neutre.

Cette réaction qui, à ma connaissance, n'avait pas encore été signalée, permet d'expliquer comment Würtz a pu obtenir du glycol disodé, en chauffant le glycol monosodé avec du sodium à 190°. A cette température la transformation que je viens de signaler se produit, et il est probable que c'est le glycol mis en liberté qui réagissait sur le sodium ajouté. Pour vérifier l'identité de mon glycol monosodé cristallisé avec le produit amorphe de M. de Forcrand, j'ai préparé une certaine quantité de ce dernier par la réaction :

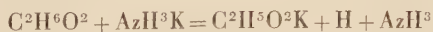


Sous l'influence de la chaleur, il se comporte exactement comme celui que j'ai obtenu ; il y a perte de glycol avec formation du dérivé bisubstitué.

GLYCOL-MONOALCOOLATE DE POTASSIUM.



Le potassammonium réagit très énergiquement sur le glycol, pour donner le glycol monopotassé, déjà décrit par M. de Forcrand. Son mode de préparation est absolument le même que pour le dérivé sodé :



C'est un produit blanc, bien cristallisé.

Glycol employé.....	1 gr. 5142	ou 24,406 millimol.,
Hydrogène dégagé.....	275 cc.	ou 24,553 milliat.,
Hydrogène théorique..	273 cc. 3	ou 24,406 »

Analyse (Dosage du Potassium).

	Trouvé	Calculé pour $C^2H^5O^2K$
K pour cent.....	38,95	39,00

GLYCOL DIPOTASSÉ OU GLYCOL-DIALCOOLATE DE POTASSIUM.



L'action de la chaleur sur le glycol monopotassé lui fait subir la transformation signalée pour le glycol monosodé :



Le glycol bipotassé constitue une poudre blanche, amorphe :

Analyse (Dosage du potassium).

	Trouvé	Calculé pour $C^2H^4O^2K^2$
K pour 100	56,31	56,52

L'eau le décompose immédiatement en glycol et potasse.

GLYCOL-MONOALCOOLATE DE LITHIUM.



Ce corps n'avait pas encore été décrit jusqu'à présent ; il se prépare très facilement par l'action du lithium-ammonium sur le glycol.



C'est une poudre blanche, amorphe.

Analyse

	Trouvé	Calculé pour $C^2H^5O^2Li$
C pour cent	36,21	36,33
H pour cent	4,62	4,57
Li pour cent	10,2	10,3

GLYCOL-DIALCOOLATE DE LITHIUM.



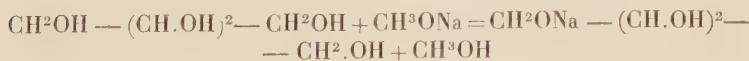
Chauffé dans un courant d'hydrogène sec, le glycol monoalcoolate commence à perdre du glycol vers 170° ; à 200° la transformation est rapide et totale :

*Analyse (Dosage du Lithium)*

	Trouvé	Calculé pour $C^2H^4O^2Li^2$
Li pour 100.....	18,22	18,97

Alcoolates dérivés de l'érythrite.

M. de Forcrand ⁽¹⁾ a préparé l'érythrite monosodée par l'action du méthylate de sodium sur l'érythrite en solution dans l'alcool méthylique. Il faut chauffer à l'ascendant pendant 5 heures au bain-marie et terminer au bain d'huile à 115° :



L'érythrite ne déplace pas l'alcool éthylique de son éthylate, dans ces conditions.

1. De Forcrand (*C. R.*, 1890, t. 110, p. 859 et 904).

Ce savant ⁽¹⁾ est arrivé au même résultat en mélangeant deux solutions concentrées de soudé et d'érythrite ; on obtient ainsi des cristaux de composition $C^4H^9O^4Na, 2H^2O$ qui, chauffés à 135° , donnent l'érythrate monosodique anhydre $C^4H^9O^4Na$. En employant deux molécules de soude on obtient l'érythrate disodique $C^4H^8O^4Na^2$; avec la potasse on n'obtient que l'érythrate monopotassique $C^4H^9O^4K$. Il semble résulter des recherches de M. de Forcrand que la substitution du métal alcalin n'est possible que dans le groupement alcoolique primaire. D'après cela l'érythrate disodique aurait pour formule $CH^2.ONa — (CH.OH)^2 — CH^2.ONa$.

ERYTHRITE-MONOALCOOLATE DE SODIUM.



L'érythrite est très soluble dans l'ammoniac liquide avec lequel elle forme une combinaison cristallisée $C^4H^9O^4 + 4AzH^3$ facilement dissociable. Le sodammonium est décoloré facilement par cette solution avec dégagement d'hydrogène ; le volume gazeux recueilli et l'analyse de l'alcoolate formé correspondant à la production d'un dérivé monosubstitué.



Erythrite employée..	1 gr. 512	valant	12,488 millimol.,
H ² recueilli.....	140 cc.	valant	12.500 milliat.,
H ² théorique.....	139 cc. 8	valant	12,488 »

Analyse

	Trouvé	Calculé pour $C^4H^9O^4Na$
C pour 100	33,18	33,30
H pour 100	6,27	6,29
Na pour 100	16,08	15,99

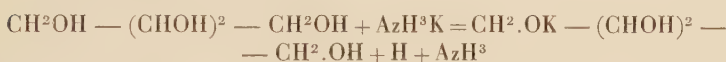
1. De Forcrand (*C. R.*, 1891, t. 112, page 484) ; (*C. R.*, 1891, t. 112, page 1006).

L'érythrite monosodée est une poudre blanche, très hygroscopique ; décomposée par l'eau elle régénère l'érythrite.

ERYTHRITE-MONOALCOOLATE DE POTASSIUM.



L'action du potassammonium sur l'érythrite est identique à celle du sodammonium et conduit au dérivé monosubstitué :



Erythrite employée..	1 gr. 622	valant 13,397 millimol.,
H ² recueilli.....	151 cc. 2	valant 13,621 milliat.,
H ² théorique.....	149, cc. 5	valant 13,397 »

Analyse (Dosage du Potassium).

	Trouvé	Calculé pour C ⁴ H ⁹ O ⁴ K
K pour 100.... (Alcalimétrie)	: 24,42	: 24,40
(SO ⁴ K ²)	: 24,36	

C'est une poudre blanche, d'aspect cristallin, décomposable par l'eau.

ERYTHRITE-DIALCOOLATE DE LITHIUM.



Le lithium-ammonium se comportant vis-à-vis du glycol comme les autres ammoniums alcalins, on pouvait s'attendre à voir cette analogie se poursuivre ici. L'expérience ne confirme pas ces prévisions ; l'action du lithium-ammonium sur l'érythrite conduit immédiatement au dérivé bisubstitué.

Comme je l'ai déjà fait remarquer, la mesure du volume d'hydrogène dégagé ne peut donner de renseignements suffisam-

ment précis à cause de la rapide transformation du lithium-ammonium en amidure.

	Analyse		
	Trouvé	Calculé	
		Pour $C^1H^8O^1Li^2$	Pour $C^1H^9O^1Li$
C pour 100	35,58	35,78	37,47
H pour 100	6,09	6,00	7,08
Li pour 100	10,38	10,40	5,48

Les résultats fournis par l'analyse concordent donc bien avec la formule d'un dérivé bisubstitué ; le dosage du lithium en particulier, ne laisse aucun doute à ce sujet.

Alcoolates dérivés de la Mannite.

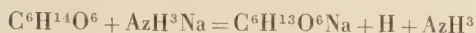
M. de Forcrand ⁽¹⁾ a préparé la mannite monosodée par l'action de l'éthylate de sodium sur la mannite ; ce dérivé peut fixer de l'alcool pour donner la combinaison $C^6H^{13}O^6Na + 4C^2H^6O$. La mannite disodée n'a pu être obtenue dans ces conditions.

MANNITE-MONOALCOOLATE DE SODIUM.



La mannite est très soluble dans l'ammoniac liquide avec lequel elle donne la combinaison $C^6H^{14}O^6 + AzH^3$, cristallisée ; la tension de dissociation de ce composé devient égale à la pression atmosphérique vers 14°. Elle décolore immédiatement les solutions de métaux-ammoniums avec dégagement d'hydrogène et formation de mannite monosodée.

1. De Forcrand (*C. R.*, 1892, t. 114, p. 226).



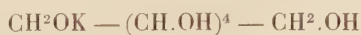
Mannite employée..	1 gr. 832	ou 10,059 millimol.,
H ² recueilli.....	113 cc. 2	ou 10,107 milliat.,
H ² théorique.....	112 cc. 6	ou 10,059 »

Analyse

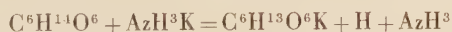
	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{O}^6\text{Na}$
C pour 100	35,09	35,26
H pour 100	6,38	6,41
Na pour 100	11,37	11,29

La mannite monosodée est une poudre blanche, très hygroscopique, décomposée par l'eau, en régénérant la mannite.

MANNITE-MONOALCOOLATE DE POTASSIUM.



Elle se prépare comme la mannite monosodée et possède les mêmes propriétés :



Mannite employée.....	2 gr. 1264	valant 11,676 millimol.,
H ² recueilli.....	132 cc.	valant 11,785 milliat.,
H ² théorique.....	130 cc. 7	valant 11,676 »

Analyse (Dosage du potassium).

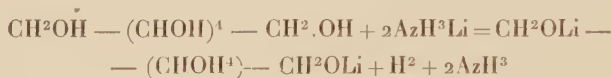
	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{O}^6\text{K}$
K pour cent..... (Alcalimétrie)	17,69	17,77
(SO ⁴ K ²).....	17,81	

MANNITE-DIALCOOLATE DE LITHIUM.



Le lithium-ammonium donne, comme avec l'érythrite, le dé-

rivé bisubstitué ; ce fait est doublement intéressant en ce sens que jusqu'à présent on n'avait réussi qu'à faire une seule substitution dans l'un des groupes alcool primaire de la mannite :



Analyse

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6\text{Li}^2$
C pour 100	36,90	37,08
H pour 100	6,18	6,22
Li pour 100	7,37	7,23

La théorie pour un dérivé monosubstitué aurait exigé :

$$\text{C} = 38,27 ; \quad \text{H} = 6,96 ; \quad \text{Li} = 3,69$$

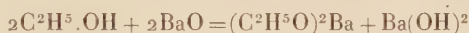
On peut se demander pourquoi le lithium qui est monovalent, et qui se comporte vis-à-vis du glycol comme les autres métaux alcalins, s'en sépare vis-à-vis de l'érythrite et de la mannite. Mais si on se rappelle les analogies étroites que présente ce métal avec les alcalino-terreux, on peut admettre que dans ce cas il puisse fournir des dérivés du même type. Or je montrerai précisément, dans la suite, que les alcalino-terreux se substituent à l'hydrogène des deux fonctions alcool primaire ; il en sera de même du thallium, qui bien que monovalent, fournit des dérivés bisubstitués. On doit donc admettre que le lithium conserve, dans ces nouvelles combinaisons, son caractère de terme intermédiaire entre le groupe des alcalins et des alcalino-terreux, et qu'il est susceptible de fournir des dérivés le classant indifféremment dans l'un ou l'autre groupe.

CHAPITRE III

ALCOOLATES ALCALINO-TERREUX ET ALCOOLATES MÉTALLIQUES EN GÉNÉRAL, DÉRIVÉS DES MONO-ALCOOLS

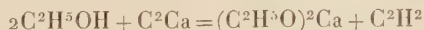
Berthelot ⁽¹⁾, Destrem ⁽²⁾ et de Forcrand ⁽³⁾ sont les savants qui se sont le plus occupés de la préparation des alcoolates métalliques. Toutefois, leurs expériences se sont bornées à l'essai de préparation des alcoolates dérivés du calcium et du baryum.

Les deux premiers crurent les obtenir en faisant réagir un alcool sur BaO ou CaO anhydres conformément à l'équation :



Destrem admit que le produit obtenu était un mélange équimoléculaire d'alcoolate et d'oxyde hydraté, mais il n'isola point le véritable alcoolate.

M. de Forcrand reprit ces réactions et les étudia soigneusement ; par l'analyse des produits obtenus, et par des considérations thermochimiques, il conclut que l'action des alcools sur les oxydes alcalino-terreux ne fournit même pas un mélange d'alcoolate et d'oxyde hydraté, mais des combinaisons d'addition telles que $4(C^2H^6O)3CaO$, $4(CH^4O)3BaO$, $4(C^2H^6O)3BaO$. Ce même savant entreprit de préparer l'éthylate vrai de calcium $(C^2H^5O)^2Ca$, en traitant du carbure de calcium pur de Moissan par l'alcool absolu, réaction qui selon toute prévision devait se produire d'après l'équation :



Cette élégante conception théorique ne lui fournit pas le

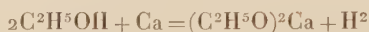
1. Berthelot. (*Bull. Soc. ch.*, 8^e série, 1867).

2. Destrem. (*An. Phys. Chim.*, t. 27, 1822).

3. De Forcrand (*C. R.*, t. 97, 102, 119, 120).

composé cherché, mais le même produit $4(\text{C}^2\text{H}^6\text{O}).3\text{CaO}$ obtenu par la méthode précédente.

Plus récemment, Doby (1) remarqua que le calcium métallique, pratiquement inattaquable à froid par l'alcool absolu, s'attaque assez bien avec dégagement d'hydrogène quand on dirige un courant d' AzH^3 sec dans l'alcool :



L'excès d'alcool, décanté et évaporé dans un courant d'hydrogène sec abandonne des cristaux répondant à la formule $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{Ca}$, $2\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$; ce produit chauffé à 50° dans l'hydrogène perd son alcool et laisse une poudre amorphe dont l'analyse laisse supposer qu'on est en présence de l'alcoolate $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{Ca}$, mais en partie altéré :

Trouvé	C = 34,2	H = 7,4	Ca = 33,2
Calculé pour $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{Ca}$. .	C = 36,87	H = 7,74	Ca = 30,80

Enfin Perkin et Pratt (2), semblant ignorer le travail de Doby ont étudié l'action des alcools sur le calcium métallique. Seul $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$ réagit à l'ébullition, et sans le concours d'ammoniac, pour donner $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{Ca}$, $2\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$; les alcools méthylique, propylique, butylique, benzylique ont donné des produits dont la teneur en calcium dépassait de 5 à 15 pour cent la théorie.

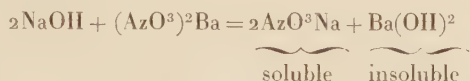
On voit, d'après ce qui précède, que jusqu'à présent on savait très peu de choses sur les alcoolates alcalino-terreux. On a décrit de loin en loin des alcoolates d'aluminium, de plomb, de zinc ; mais ce sont des composés douteux, qui n'ont d'ailleurs été obtenus que par hasard, au cours de diverses réactions. Aucune méthode générale n'avait été proposée pour les obtenir ; c'est pourquoi j'ai songé à chercher un procédé qui permit de préparer ces alcoolates non seulement en variant les alcools,

1. Doby. (*Zeit. für anorg. chem.*, 1903).

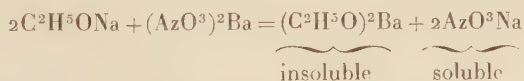
2. Perkin et Pratt. (*Journ. of chem. soc.*, 95, 1909, page 159).

mais aussi les métaux capables de remplacer l'hydrogène fonctionnel.

Principe de la Méthode. — On sait que les bases KOH ou NaOH réagissent sur la plupart des sels métalliques en dissolution aqueuse conformément aux lois de Berthollet et au principe du travail maximum.



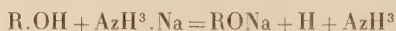
Si dans la formule d'une base, comme NaOH, on remplace l'hydrogène par un radical alcoolique, C^2H^5 par exemple, on obtient un alcoolate alcalin $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$. Si l'on prend de même une base telle que $\text{Ba}(\text{OH})^2$ et qu'on remplace les deux atomes d'hydrogène par deux radicaux alcooliques on obtient l'alcoolate correspondant $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{Ba}$. A cause de ces analogies de formules j'ai pensé que les alcoolates métalliques, si toutefois ils existaient, devaient être moins solubles que les alcoolates alcalins correspondants, et que dans ce cas une réaction analogue devrait se produire entre un alcoolate alcalin et un sel métallique. L'éthylate de baryum se préparerait par exemple d'après l'équation :



Ce serait l'application pure et simple des lois de Berthollet et du principe du travail maximum à la préparation des alcoolates. Comme on ne peut opérer en présence de l'eau, il fallait trouver un dissolvant qui non seulement soit sans action sur les corps réagissants et les produits de la réaction, mais qui soit aussi capable de dissoudre le sel alcalin résultant de la double décomposition. L'emploi de l'ammoniac liquide réalise parfaitement ces conditions, dans un grand nombre de cas.

Les sels les plus solubles dans l'ammoniac sont les azotates, les iodures, les bromures et les chlorures ; ce sont donc ceux que l'on emploiera de préférence. De plus, les sels alcalins corres-

pondants sont, ou très solubles ou moyennement solubles, de sorte qu'il est facile par des lavages à l'ammoniac de les séparer complètement du précipité. La préparation se fait dans l'appareil à deux branches déjà décrit (page 77) ; dans l'une d'elles on prépare l'alcoolate alcalin par la réaction :



Dans l'autre on effectue la dissolution du sel métallique ; en mélangeant les deux solutions ⁽¹⁾, on obtient un précipité qui est l'alcoolate cherché :



M étant un atome de métal bivalent. Pour obtenir des alcoolates purs, il est absolument indispensable d'opérer sur des alcools et des sels rigoureusement anhydres.

Alcoolates de Calcium.

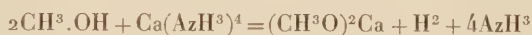
Outre la méthode générale de double décomposition, la première idée qui se présentait à l'esprit pour préparer les alcoolates alcalino-terreux, était de faire réagir l'ammonium correspondant sur un alcool, comme il a été dit à propos des métaux-ammoniums alcalins. Si cette préparation peut se faire aisément avec le calcium qui est actuellement un métal courant, il n'en est pas de même avec le baryum et le strontium qui sont encore des

1. Les alcoolates alcalins étant insolubles dans AzH^3 liquide, la solution dont il est question est une dissolution de l'alcoolate dans un mélange d'ammoniac liquide et d'alcool, celui-ci étant employé en excès. Le précipité d'alcoolate métallique formé est moins soluble dans ce mélange que l'alcoolate alcalin. Pour effectuer la double décomposition il n'est pas besoin que les deux corps réagissants soient dissous, il suffit que l'un d'eux soit soluble. On verra plus loin (à propos des alcoolates de plomb par exemple) qu'il est préférable et même indispensable de faire réagir la dissolution du sel métallique sur l'alcoolate alcalin solide en suspension dans l'ammoniac liquide.

métaux relativement rares. Grâce à l'obligeance de M. Guntz qui a bien voulu mettre à ma disposition un échantillon de baryum et de strontium purs, j'ai pu constater que le baryum-ammonium et le strontium-ammonium se comportent vis-à-vis des alcools, comme les autres métaux-ammoniums.

MÉTHYLATE DE CALCIUM $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{Ca}$.

L'alcool méthylique que Perkin et Pratt n'ont pas réussi à transformer en méthylate, décolore très bien la solution bleue de calcium-ammonium, à -50° , avec dégagement d'hydrogène et formation de méthylate $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{Ca}$.



Analyse organique.

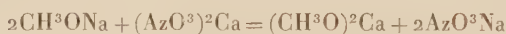
L'analyse organique de ces alcoolates est excessivement délicate, car dans un courant d'oxygène, et à une température relativement peu élevée (250° à 300° environ), ils deviennent parfois brusquement incandescents et il peut y avoir déflagration. En recouvrant la matière d'un mélange de chromate de plomb additionné d'un peu de dichromate de potassium, et en chauffant avec précaution on diminue beaucoup les changes d'insuccès.

	Trouvé Calculé pour $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{Ca}$	
C pour 100	23,38	23,49
H pour 100	5,96	5,91
Ca pour 100	39,36	39,25

Le calcium employé pour toutes ces expériences était du calcium cristallisé pur préparé par le procédé Moissan. La rapide transformation du calcium-ammonium en amidure ne permet pas d'effectuer la mesure précise du dégagement d'hydrogène théorique. Le calcium-ammonium, une fois formé, est débarrassé des impuretés qu'il renferme, par filtration à travers du

coton de verre et de l'amiante calcinée, comme il a été dit pour le lithium-ammonium.

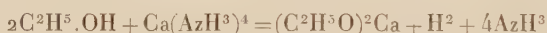
La double décomposition entre le méthylate de sodium et l'azotate de calcium anhydre fournit un méthylate $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{Ca}$ identique au précédent :



Le dosage du calcium a donné en effet pour ce produit $\text{Ca} = 39,34$ pour 100 au lieu de 39,25 exigé pour $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{Ca}$.

ETHYLATE DE CALCIUM $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{Ca}$.

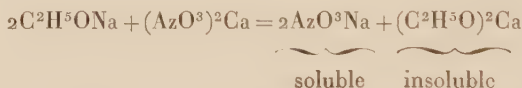
Cet alcoolate a été préparé : 1° par l'action du calcium-ammonium sur l'alcool absolu :



Analyse

	Trouvé	Calculé pour $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{Ca}$
C pour 100	36,6	36,87
H pour 100	7,71	7,74
Ca pour 100	31,02	30,80

2° Par double décomposition entre $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$ en suspension dans AzH^3 liquide et $(\text{AzO}^3)^2\text{Ca}$ pur et sec :



Analyse

	Trouvé	Calculé pour $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{Ca}$
C pour 100	36,54	36,87
H pour 100	7,72	7,74
Ca pour 100	31,12	30,80

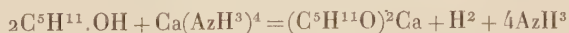
L'éthylate de calcium est une poudre blanche, décomposant l'eau très énergiquement avec formation d'hydrate $\text{Ca}(\text{OH})^2$ et d'alcool éthylique. Chauffé dans le vide à 100° il perd lentement mais constamment de son poids ; la teneur en calcium va en augmentant et celle du carbone et de l'hydrogène diminue. Il se forme très probablement des combinaisons du type :

$x(\text{C}^2\text{H}^6\text{O}), y\text{CaO}$ ou des composés tels que $x(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{Ca}, y\text{CaO}$ qu'on pourrait appeler des alcoolates basiques. C'est probablement pourquoi M. de Forcrand, qui opérait en tubes scellés au-dessus de 100° pour faire réagir $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ sur C^2Ca , n'a pas obtenu le véritable alcoolate $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{Ca}$, mais les produits d'addition comme $4(\text{C}^2\text{H}^6\text{O})3\text{CaO}$ provenant de sa décomposition. Cette propriété n'est pas particulière à l'éthylate de calcium, elle appartient à tous les alcoolates en général ; pour certains d'entre eux, comme les alcoolates de cuivre par exemple, la décomposition est immédiate et conduit directement à l'oxyde métallique. J'ai commencé l'étude de ces transformations, mais j'attends, pour en faire connaître les résultats, d'avoir généralisé l'application de la méthode de double décomposition à différents sels métalliques.

Les deux méthodes que je viens d'indiquer, permettant d'obtenir les alcoolates à basse température, on se trouve dans des conditions favorables pour la préparation de ces fragiles combinaisons.

ISOAMYLATE DE CALCIUM $(\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O})^2\text{Ca}$.

Cet alcoolate a été préparé par l'action du calcium-ammonium sur l'alcool isoamylique :



Analyse

	Trouvé	Calculé pour (C ³ H ¹¹) ² Ca
C pour 100.....	55,72	56,00
H pour 100	10,13	10,34
Ca pour 100	18,98	18,71

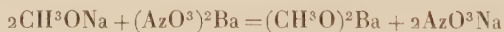
C'est une poudre blanche, décomposable par l'eau en régénérant l'alcool amylique.

Alcoolates de Baryum.

A la suite des travaux de M. de Forcrand les alcoolates (CH³O)²Ba et (C²H⁵O)²Ba, que l'on prétendait avoir obtenus, ne seraient que des combinaisons d'addition 4(CH⁴O)3BaO, 4(C²H⁶O)3BaO. Il était donc intéressant de reprendre la préparation de ces composés.

MÉTHYLATE DE BARYUM (CH³O)² Ba.

Ne disposant pas d'une quantité suffisante de baryum, pour préparer ces alcoolates par l'emploi du baryum-ammonium, j'ai utilisé la double décomposition, tout aussi avantageuse d'ailleurs, entre un alcoolate alcalin et l'azotate de baryum qui est assez soluble dans l'ammoniac liquide. Le méthylate a été obtenu par la réaction :

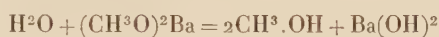


Cette préparation est d'autant plus facile à réaliser, que le méthylate de baryum se dépose très bien, ce qui diminue notablement le nombre des lavages.

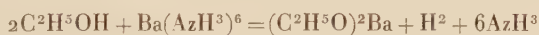
Analyse

	Trouvé	Calculé pour (CH ³ O) ² Ba
C pour 100.....	12,06	12,03
H pour 100	3,01	3,02
Ba pour 100	68,86	68,89

Le méthylate de baryum est un corps blanc, cristallisé. L'eau le décompose immédiatement.

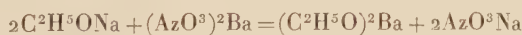
ETHYLATE DE BARYUM (C²H⁵O)²Ba

Par l'action du baryum-ammonium j'ai pu en préparer une quantité suffisante pour faire un dosage de métal.



	Trouvé	Calculé pour (C ² H ⁵ O) ² Ba
Ba pour 100.....	60,51	60,35

Le même composé s'obtient par double décomposition :

*Analyse*

	Trouvé	Calculé pour (C ² H ⁵ O) ² Ba
C	20,86	21,10
H	4,38	4,43
Ba	60,51	60,35

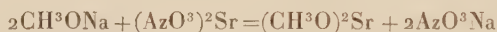
L'éthylate est moins stable que le méthylate ; la moindre trace d'air humide le rend jaune, puis brun ; la solution aqueuse, exposée à l'air, prend la teinte jaune foncée des solutions de baryte dans l'alcool absolu.

Alcoolates de Strontium.

Je n'ai pas connaissance que ces alcoolates aient déjà été obtenus, ni même que l'on ait tenté de les préparer.

MÉTHYLATE DE STRONTIUM $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{Sr}$.

Ce produit se prépare par double décomposition entre CH^3ONa et l'azotate de strontium qui est très soluble dans l'ammoniac :

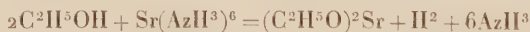
*Analyse*

	Trouvé	Calculé pour $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{Sr}$
C pour 100.....	15,87	16,03
H pour 100.....	4,10	4,07
Sr pour 100.....	59,52	59,30

Il constitue une poudre blanche, décomposable par l'eau, ne brunissant pas dans l'air sec ou humide.

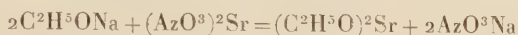
ETHYLATE DE STRONTIUM $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{Sr}$.

Le strontium-ammonium préparé avec du strontium pur de M. Guntz, réagit immédiatement sur l'alcool absolu conformément à l'équation :

*Analyse*

	Trouvé	Calculé pour $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{Sr}$
Sr pour 100.....	49,51	49,30

Le même produit s'obtient par double décomposition entre $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$ et $(\text{AzO}^3)^2\text{Sr}$:



	Trouvé	Calculé
C pour 100.....	26,87	27,01
H pour 100..	5,60	5,67
Sr pour 100	49,57	49,3

L'éthylate de strontium est une poudre blanche que l'eau attaque très énergiquement en produisant un sifflement particulier, et en dégagant suffisamment de chaleur pour volatiliser l'alcool, dont on peut reconnaître l'odeur.

Alcoolates de Plomb.

Quand on sort du groupe des alcalins et des alcalino-terreux, le remplacement de l'hydrogène fonctionnel d'un alcool par un métal devient particulièrement intéressant. La méthode de double décomposition apparaît alors avec tous ses avantages, car il n'est plus possible de faire réagir directement, dans ce cas, un métal, ou son ammonium qui n'existe pas, sur un alcool.

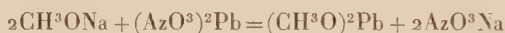
La seule tentative que je sache avoir été faite dans le but d'obtenir les alcoolates de plomb est due à F.-M. Perkin ⁽¹⁾ ; cet auteur a obtenu une poudre jaune par l'action de l'ozone et de la vapeur d'alcool bouillant sur de minces feuilles de plomb. L'analyse, dont il ne donne d'ailleurs pas les résultats, lui fait admettre la formule $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{Pb}$ pour le corps ainsi obtenu. Cette expérience est tout à fait insuffisante pour que l'on puisse considérer comme résolue la question des alcoolates de plomb.

MÉTHYLATE DE PLOMB $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{Pb}$.

L'azotate de plomb, très soluble dans AzH^3 liquide, donne un

1. Perkin (*Proceedings of the chemical Soc.*, 24, p. 179.

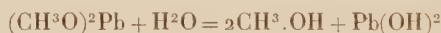
précipité par addition d'un alcool quelconque, en général ; ce précipité, sur lequel j'ai fait un dosage de plomb, n'est pas de l'azotate qui s'est déposé par suite d'une solubilité moindre dans le mélange alcool et ammoniac liquide. Dans la préparation des alcoolates de plomb, il est indispensable, pour avoir des produits purs, de faire réagir l'azotate sur un alcoolate alcalin bien exempt d'alcool, en suspension dans l'ammoniac. La réaction est immédiate d'ailleurs comme si les deux corps étaient en solution. Tous ces alcoolates sont des produits blancs, d'aspect cailleboté quand ils prennent naissance ; ils se déposent très bien et sont par conséquent très faciles à laver. La réaction fournissant le méthylate est la suivante :



Analyse

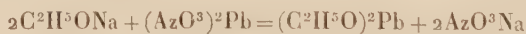
	Trouvé	Calculé pour (CH ³ O) ² Pb
C pour cent	8,82	8,92
H pour cent	2,18	2,24
Pb pour cent	77,00	76,93

L'eau le décompose immédiatement, mais sans dégagement appréciable de chaleur, en donnant un précipité d'hydrate :



ETHYLATE DE PLOMB (C²H⁵O)²Pb.

Préparé comme il a été dit à propos du méthylate :



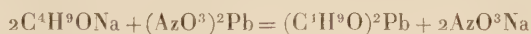
Analyse

	Trouvé	Calculé pour (C ² H ³ O) ² Pb
C pour cent	15,92	16,16
H pour cent	3,32	3,38
Pb pour cent	69,81	69,66

C'est une poudre blanche, très lourde, décomposée par l'eau en régénérant l'alcool.

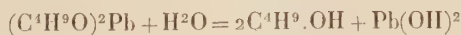
ISOBUTYLATE DE PLOMB (C⁴H⁹O)²Pb.

L'alcool isobutylique avait été au préalable séché sur de la baryte anhydre, décanté, rectifié dans le vide, puis à la pression atmosphérique. On obtient sans difficulté l'isobutylate :

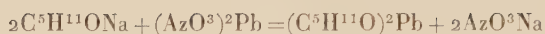
*Analyse*

	Trouvé	Calculé pour (C ⁴ H ⁹ O) ² Pb
C pour 100	27,00	27,19
H pour 100	5,10	5,13
Pb pour $\frac{100}{100}$	58,81	58,6

C'est un produit blanc, déliquescent dans l'air humide et répandant dans ces conditions l'odeur bien connue de l'alcool isobutylique :

ISOAMYLATE DE PLOMB (C⁵H¹¹O)²Pb.

Préparé par double décomposition entre l'amylate de sodium et l'azotate de plomb :



Analyse

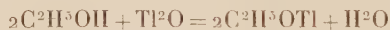
	Trouvé	Calculé pour (C ⁵ H ¹¹ O) ² Pb
C pour 100	31,33	31,49
H pour 100	5,88	5,81
Pb pour 100	54,18	54,29

Il présente les mêmes propriétés que les précédents.

Alcoolates de Thallium.

Les analogies que présentent le thallium et le plomb avec les alcalins et les alcalino-terreux, font que ces métaux se prêtent très bien à la formation d'alcoolates. Lamy ⁽¹⁾, au cours de ses travaux sur le thallium, a réussi à préparer des produits auxquels il a donné le nom d'alcools thalliques, et qui ne sont autre chose que des alcoolates de thallium. Ce sont les propriétés physiques curieuses de ces composés qui ont retenu l'attention de ce savant ; l'éthylate et l'amylate de thallium sont en effet des liquides très denses et doués de propriétés réfringentes exceptionnelles. A l'époque de Lamy, l'alcool éthylthallique était le plus lourd des liquides connus après le mercure $D = 3,550$.

L'alcool éthylthallique ou éthylate de thallium fut découvert en faisant réagir l'alcool absolu sur le protoxyde de thallium sec ;



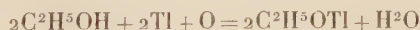
mais ce procédé laisse beaucoup à désirer à cause de la difficulté même de produire du protoxyde sec ; il ne fournit d'ailleurs que peu d'huile pesante. Le mode de préparation de l'éthylate, auquel Lamy s'est arrêté définitivement, lui a été suggéré acci-

1. Lamy (*An. Phys. et Ch.* (4), t. 3, 1864, p. 373).

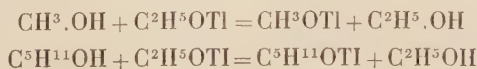
dentellement par l'expérience suivante. Ayant un jour placé dans deux petits vases voisins, sous un même entonnoir, de l'alcool et une feuille mince de thallium, il fut tout surpris de trouver le lendemain, que le métal avait disparu, et qu'à sa place se trouvaient quelques gouttelettes huileuses d'alcool thallique ; comme une partie de l'huile pesante formée avait été décomposée par l'humidité de l'air, puis transformée en carbonate, il dut pour répéter l'expérience dans des conditions plus favorables, éliminer l'eau et l'anhydride carbonique de l'air ; dès lors voici le procédé très simple de préparation auquel il s'arrêta définitivement.

Sous le récipient d'une machine pneumatique, dans un large vase à fond plat, on met un excès d'alcool absolu, et au-dessus de ce liquide, des feuilles très minces de thallium soutenues par une toile métallique. On fait le vide pour enlever avec l'air, l'humidité et l'anhydride carbonique qu'il contient, et finalement le récipient est mis en communication avec un sac plein d'oxygène par l'intermédiaire de tubes à potasse et à acide sulfurique. En été, c'est-à-dire sous l'influence d'une température de 20 à 25° le thallium se transforme rapidement en alcool thallique, que l'on voit perler à la surface du métal, puis tomber au fond du vase, au-dessous de l'alcool.

De cette manière, en 24 heures, sans toucher à l'appareil, on peut se procurer aisément une centaine de grammes de l'huile pesante. Dans cette préparation, l'alcool absolu s'hydrate toujours, d'où l'on peut conclure que la réaction s'est passée d'après l'équation :



Par ce procédé, les alcools méthylthallique et amylthallique ne s'obtiennent qu'avec des rendements médiocres ; le meilleur moyen de les préparer est de déplacer l'alcool éthylique de son éthylate, par les alcools méthylique ou amylique :



Il était donc intéressant de voir si par double décomposition entre un alcoolate alcalin et un sel thalleux, on pouvait arriver à préparer les alcools thalliques décrits par Lamy.

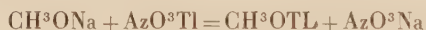
MÉTHYLATE DE THALLIUM CH^3OTl

L'azotate thalleux est très soluble dans l'ammoniac liquide et s'obtient anhydre ; par double décomposition entre ce sel dissous dans AzH^3 et le méthylate de sodium en solution dans le mélange d'alcool méthylique et d'ammoniac liquide, on obtient un abondant précipité blanc, très facile à laver. Son analyse correspond à la formule CH^3OTl :

Analyse

	Trouvé	Calculé pour (CH^3OTl)
C pour 100	5,41	5,47
H pour 100	1,44	1,39
Tl pour 100	93,22	93,14

La réaction peut donc s'exprimer par l'équation :



Le méthylate de thallium est une poudre blanche, très dense ; les tubes, les flacons, les récipients de toute nature où on le conserve noircissent au bout d'un certain temps, variable avec la température et le volume d'air confiné. L'action de la lumière joue également un rôle important et active notablement cette décomposition. Lamy, qui a constaté ce fait, a montré que c'est la variété noire peu soluble du protoxyde qui se forme dans ces conditions.

ETHYLATE ET AMYLATE DE THALLIUM.

L'éthylate étant, d'après Lamy, un liquide se solidifiant aux

environs de 0° , on peut l'obtenir sous forme d'un abondant précipité blanc par double décomposition entre l'éthylate de sodium et l'azotate thalleux, la température à laquelle se fait cette double décomposition étant bien inférieure à 0° . Le produit lavé comme d'habitude, se liquéfie lorsque l'expérience est terminée et que l'appareil est revenu à la température ordinaire.

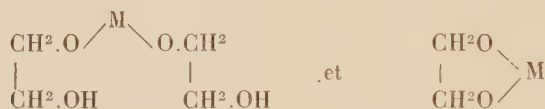
L'amylate s'obtient, au contraire, sous forme d'un liquide très dense, insoluble dans l'ammoniac, ne se solidifiant qu'aux environs de -80° . Ces corps ayant été décrits par Lamy, je n'ai pas poursuivi leur étude, le but que je me proposais étant de me rendre compte si leur préparation pouvait se faire par la méthode de double décomposition que j'ai indiquée.

CHAPITRE IV

ALCOOLATES ALCALINO-TERREUX ET ALCOOLATES MÉTALLIQUES EN GÉNÉRAL DÉRIVÉS DES POLYALCOOLS

Alcoolates dérivés du Glycol.

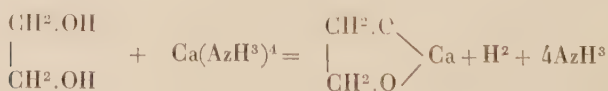
Le glycol donnant, par l'action des métaux-ammoniums alcalins, à froid, des dérivés monosubstitués, on pouvait se demander si le deuxième groupe fonctionnel alcool primaire resterait réfractaire ou non à la substitution d'un métal alcalino-terreux ou autre. La théorie permettait donc de prévoir la formation possible de deux dérivés :



M étant un atome de métal bivalent. L'expérience montre que seuls les dérivés bisubstitués du type $\text{CH}^2.\text{O} - \text{M} - \text{O}.\text{CH}^2$ peuvent exister, les deux atomes d'hydrogène fonctionnel étant remplacés par un atome de métal bivalent.



Le calcium-ammonium réagit sur le glycol avec la même énergie que les ammoniums alcalins ; il se dépose un solide blanc de formule $(\text{CH}^2\text{O})^2\text{Ca}$, conformément à l'équation :

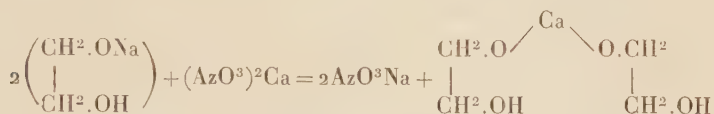


Analyse

	Trouvé	Calculé pour (CH ² O) ² Ca
C pour 100	23,92	23,96
H pour 100	4,08	4,02
Ca pour 100	39,92	40,04

Ce composé correspond bien à la formule du glycol-alcoolate neutre de calcium : chauffé à 200° dans un courant d'hydrogène sec, il ne perd d'ailleurs pas de glycol, comme le font les glycol-monoalcoolates.

Devant ces résultats, je me suis adressé à la double décomposition entre le glycol monosodé sec et l'azotate de calcium pensant obtenir la réaction :



Cette double décomposition se fait normalement et on obtient un précipité blanc, mais l'analyse du dérivé obtenu montre que l'on est en présence du composé CH².O.Ca.OCH².

Analyse

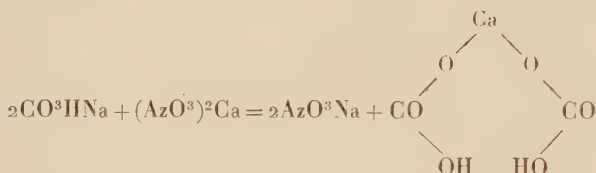
	Trouvé	Calculé	
		Pour C ² H ⁴ O ² Ca	Pour C ⁴ H ¹⁰ O ⁴ Ca
C pour cent	23,78	23,96	23,59
H pour cent	4,03	4,02	6,21
Ca pour cent	40,11	40,04	24,72

Ce dérivé chauffé à 200° dans l'hydrogène ne perd pas non plus de glycol. Pour expliquer ces résultats, on est obligé d'admettre que la double décomposition est suivie immédiatement à froid, de la transformation du dérivé monosubstitué d'après le mécanisme suivant :

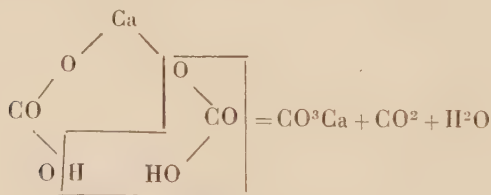


Dans ces conditions on doit retrouver mélangé à l'azotate de sodium provenant des lavages tout le glycol correspondant à cette transformation. En effet, une fois l'ammoniac évaporé, les cristaux d'azotate baignent dans un liquide huileux que j'ai recueilli en chauffant le tube à 200° dans un courant d'hydrogène ; l'analyse a montré que c'était du glycol pur.

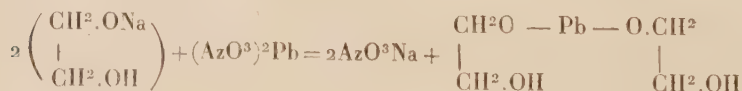
Cette réaction est en tous points comparable à la double décomposition entre un bicarbonate alcalin et un sel métallique qui, au lieu de fournir le carbonate acide $(\text{CO}^3)^2\text{H}^2\text{M}$, donne le carbonate neutre avec formation de CO^2 et de H^2O dès la température ordinaire :



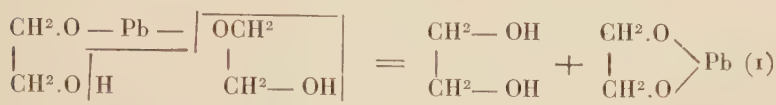
suivie immédiatement de la réaction :



Le glycol monosodé, cristallisé et bien sec donne par double décomposition le composé $(\text{CH}^2\text{O})^2\text{Pb}$, glycol-alcoolate neutre, d'après l'équation :



suivie immédiatement de la transformation :



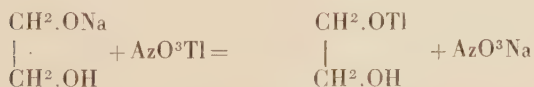
Analyse

	Trouvé	Calculé	
		Pour $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Pb}$	Pour $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}^4\text{Pb}$
C pour 100	8,91	8,98	14,59
H pour 100	1,56	1,49	3,06
Pb pour 100	77,61	77,5	62,90

C'est une poudre blanche décomposée par l'eau avec formation de glycol et d'hydrate $\text{Pb}(\text{OH})^2$.



Ce corps a été préparé par double décomposition entre l'azotate thalleux et le glycol monosodé cristallisé. Dans les sels thalleux, le thallium étant monovalent, j'espérais obtenir un dérivé monosubstitué d'après l'équation :



Quand on verse la solution d'azotate thalleux sur le glycol monosodé blanc, la réaction est immédiate et on a un magnifique précipité jaune soufre, très dense et facile à laver. Son analyse montre que l'on est en présence du dérivé bisubstitué.

1. J'ai obtenu le même corps $(\text{CH}^2\text{O})^2\text{Pb}$ avec le glycol monosodé de M. de Forcrand et l'azotate de plomb ; ce résultat est une nouvelle preuve de l'identité complète entre le dérivé amorphe et le dérivé cristallisé.

Analyse.

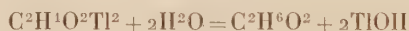
Etant donné le poids atomique considérable du thallium, l'analyse organique, en ce qui concerne le dosage de l'hydrogène ne permet pas d'obtenir une très grande précision. Je l'ai néanmoins effectuée de façon à comparer les résultats obtenus avec ceux calculés pour les dérivés mono et bisubstitués :

	Trouvé	Calculé pour	
		$C^2H^4O^2Tl^2$	$C^2H^5O^2Tl$
C pour 100	5,06	5,12	9,05
H pour 100	0,94	0,86	1,90
Tl pour 100	87,22	87,17	76,90

La réaction ci-dessus est donc suivie immédiatement de la transformation :



On retrouve également, mélangé à AzO^3Na provenant des lavages, tout le glycol provenant de cette transformation. Le glycol-alcoolate neutre de thallium est une poudre jaune, rappelant la fleur de soufre par la couleur. Il se dissout dans l'eau sans résidu, l'hydrate $TlOH$ étant soluble :

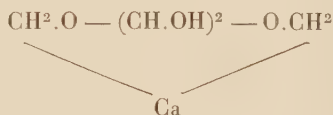


On peut doser le thallium volumétriquement dans cette liqueur, mais en employant une solution très étendue d'acide sulfurique, au 1/10^e par exemple, à cause du poids atomique considérable du thallium. J'ai préféré, néanmoins, doser le thallium à l'état d'iodure par la méthode de Baubigny (1).

1. Baubigny. (*Bull. soc., chim.*, VII, 1892, p. 127).

Alcoolates dérivés de l'érythrite et de la Mannite.

L'étude de ces dérivés, que je me propose de continuer, n'est pas encore complète. Les deux expériences que je vais décrire permettront toutefois de prévoir quelle sera la composition probable de ces alcoolates.

ERYTHRITE-ALCOOLATE DE CALCIUM.

L'érythrite en solution dans l'ammoniac liquide décolore le calcium-ammonium avec formation d'un solide blanc de formule $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^4\text{Ca}$, les deux hydrogènes des fonctions alcool primaire étant remplacées par un atome de calcium, comme dans le cas du glycol.

Analyse

	Trouvé Calculé pour $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^4\text{Ca}$	
C pour 100	29,87	29,97
H pour 100	5,01	5,03
Ca pour 100	25,21	25,03

La formule $\text{CH}^2\text{OH} . (\text{CHOH})^2 . \text{CH}^2\text{O} . \text{Ca} . \text{OCH}^2 . (\text{CHOH})^2 . \text{CH}^2\text{OH}$ aurait exigé :

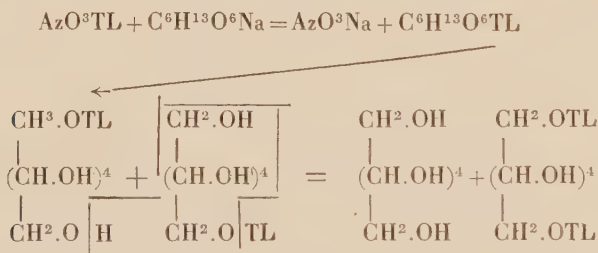
$$\text{C} = 34,01 \ ; \ \text{H} = 6,42 \ ; \ \text{Ca} = 14,2$$

L'érythrite alcoolate de calcium est une poudre blanche ; traitée par l'eau elle se décompose en $\text{Ca}(\text{OH})^2$ et érythrite qui cristallise par évaporation de la solution filtrée.

MANNITE-ALCOOLATE DE THALLIUM.

Par l'action de la mannite monosodée sur l'azotate thalleux on obtient un précipité jaune soufre, comme avec le glycol monosodé ; mais ce précipité ne tarde pas à devenir orangé, puis brun-noirâtre. La lumière semble jouer un rôle prépondérant dans cette transformation, car le brunissement se produit à la surface, tandis que l'intérieur reste jaune. Traité par l'eau, il se dissout très lentement, tandis qu'il se dépose en même temps une poudre brun-noir insoluble qui est probablement du protoxyde anhydre de thallium.

L'azotate de sodium provenant des lavages contient de la mannite ; l'analyse du produit jaune altéré a donné 86,4 pour 100 de thallium au lieu de 69,38 qui exigerait la formule $C^6H^{12}O^6Tl^2$. Il s'est produit vraisemblablement la série des réactions suivantes :



Ce dérivé bisubstitué n'étant pas stable s'est lui-même décomposé.

Ces deux exemples montrent que l'on pourra probablement préparer les alcoolates alcalino-terreux dérivés de la mannite et de l'érythrite ; ceux des autres métaux ne seront probablement pas stables dans les conditions ordinaires.

CHAPITRE V

ACTION DES MÉTAUX-AMMONIUMS SUR LES ALCOOLS NON SATURÉS DE LA SÉRIE GRASSE.

Les alcools que j'ai étudiés au point de vue de leur action sur le sodammonium sont : l'alcool allylique, le linalol, le géraniol et le citronellol. J'ai compris également dans cette étude l'alcool cinnamique ou phénylallylique $C^6H^5.CH=CH.CH^2OH$ qui, à cause de sa chaîne latérale, a des analogies avec les alcools de la série grasse.

SODAMMONIUM ET ALCOOL ALLYLIQUE.

L'action du sodammonium sur l'alcool allylique avait été effectuée dans le but de préparer l'allylate de sodium par le procédé que j'ai utilisé pour les autres alcools. Mais au lieu de recueillir de l'hydrogène, comme je m'y attendais, j'ai recueilli du propylène pur, entièrement absorbable par le brome, l'alcool absolu ou l'acide sulfurique concentré. La réaction étudiée au point de vue quantitatif a fourni les résultats suivants :

Alcool employé.	0 gr. 8362	valant	14,407	millimol.,
Sodium employé.	0 gr. 339	valant	14,708	milliat.,
C^3H^6 recueilli.	161 cc.	»	7,189	millimol.,

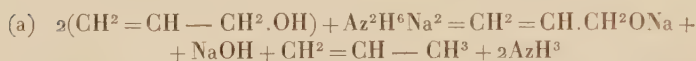
Ces résultats donnent les rapports suivants :

$$\frac{Na}{C^3H^6O} = 1,02 \qquad \frac{C^3H^6O}{C^3H^6} = 2,004$$

On voit que pour 1 atome de sodium, une molécule d'alcool entre en jeu en fournissant une demi-molécule de propylène. Le dosage du sodium dans le produit solide de la réaction conduit

à la formule $C^3H^6O^2Na^2$. Ce corps pourrait être considéré soit comme un mélange d'allylate et d'hydrate de sodium, $CH^2 = CH.CH^2ONa + NaOH$, soit comme le dérivé sodé du propane-diol 1-3 $CH^2ONa.CH^2.CH^2ONa$. Cette dernière hypothèse, peu vraisemblable d'ailleurs, doit être rejetée car le dérivé sodé décomposé par l'eau fournit l'alcool allylique et non le propane-diol 1-3 :

Ces résultats peuvent être représenté par l'équation :



Cette réaction réductrice est facile à interpréter : tout d'abord il s'est formé de l'allylate de sodium avec mise en liberté d'hydrogène, conformément à la réaction générale des alcools :



Cet hydrogène naissant a ensuite réduit une nouvelle molécule d'alcool en présence de sodammonium :



l'ensemble des réactions (1) et (2) donnant la réaction finale (a) indiquée plus haut.

Cette action du sodammonium sur l'alcool allylique est intéressante à plusieurs points de vue : elle montre que la fonction alcool primaire peut être transformée en fonction carbure d'hydrogène sans altérer la double liaison, tandis que dans les conditions ordinaires d'hydrogénation brutale, les doubles liaisons sont presque toujours détruites. Elle fournit, en outre, un excellent mode de préparation du propylène, pouvant remplacer avantageusement le procédé à l'iodure d'allyle.

Cette réduction m'a conduit à examiner de plus près l'action du sodium sur l'alcool allylique ; jusqu'à présent, on considèrerait qu'il y avait formation d'allylate de sodium avec dégagement d'hydrogène. En réalité le gaz obtenu contient en moyenne de 10 à 12 pour cent de propylène et 88 à 90 pour cent d'hydro-

gène. Le sodium produit donc la même réaction que le sodammonium, mais à un degré d'intensité beaucoup moindre, une faible partie seulement de l'hydrogène formé jouant le rôle de réducteur.

SODAMMONIUM ET ALCOOL CINNAMIQUE.

Fittig ⁽¹⁾ et Rügheimer ⁽²⁾ ont transformé l'alcool cinnamique $C^6H^5.CH=CH.CH^2OH$ en phénylpropylène et alcool phénylpropylique, en faisant réagir l'amalgame de sodium en présence de l'eau ; l'opération se fait en chauffant pendant plusieurs jours au bain-marie. Ils obtinrent ainsi très peu de phénylpropylène et beaucoup d'alcool phénylpropylique.

La réaction du sodammonium sur l'alcool cinnamique diffère de celle sur l'alcool allylique en ce qu'il y a, outre la réduction à l'état de carbure, hydrogénation de la double liaison pour donner, non pas du phénylpropane, mais de l'alcool phénylpropylique, comme dans les expériences de Fittig et Rügheimer.

L'opération a été faite en grand dans un ballon ; le dérivé sodé a été décomposé par l'eau, entraîné à la vapeur, et l'huile rassemblée extraite à l'éther. La distillation fractionnée a fourni 3 portions : la première, peu abondante, distillant de 165 à 170° est formée de phénylpropylène ; la deuxième, passant de 236 à 237°, est constituée par de l'alcool phénylpropylique et enfin la troisième, bouillant à 250°, est constituée par de l'alcool cinnamique fondant à 33°.

Le phénylpropylène, qui s'est formé dans la proportion de 4 à 5 cc. pour 300 gr. d'alcool cinnamique employé, a été identifié par son bromure cristallisant en feuillets fusibles à 66°5. Le dosage du brome effectué par ma méthode a donné :

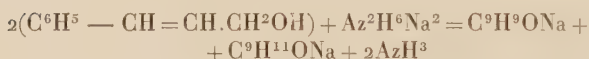
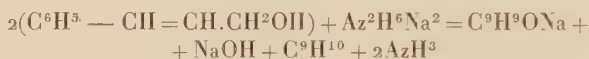
	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{10}Br^2$
Br pour cent.	57,48	57,52

1. Fittig. (*Berich. deut. chem. Ges.*, t. VI, p. 214).

2. Rügheimer. (*Liebig's Ann.*, t. 172, p. 122).

L'alcool phénylpropylique, oxydé par l'acide chromique, a été transformé en acide phénylpropionique $F = 47^{\circ}5$.

L'alcool cinnamique $C^6H^5.CH=CH.CH^2OH$ n'étant autre chose que l'alcool phénylallylique, on doit conclure que la substitution d'un radical aromatique a pour effet de donner moins de stabilité à la double liaison qui se trouve détruite dans ces conditions. Quant au mécanisme de cette réaction il n'est pas douteux qu'il soit le même que dans l'expérience avec l'alcool allylique :



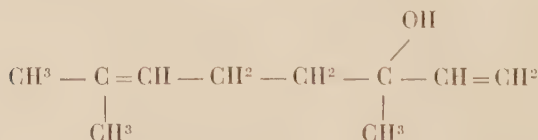
la dernière réaction étant la principale.

ACTION DU SODAMMONIUM SUR LE LINALOL ET LE GÉRANIOL.

Ces deux alcools ont même formule brute $C^{10}H^{18}O$ et des formules de constitution voisines ; la raison pour laquelle je les réunis dans cette étude provient de ce qu'ils m'ont fourni des carbures qui me semblent identiques.

Linalol $C^{10}H^{18}O$.

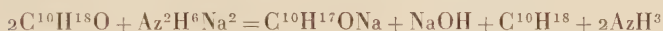
La constitution du linalol est représentée par la formule :



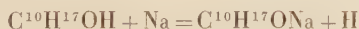
elle en fait un alcool tertiaire diéthylénique, le diméthyl-2.6-octadiène 2.7-ol 6. Si cet alcool se comporte vis-à-vis du sodam-

monium comme l'alcool allylique, on devra obtenir le carbure diéthylénique correspondant, dont la formule de constitution découlera immédiatement de celle du linalol.

Le linalol dissous dans AzH^3 liquide décolore instantanément le sodammonium avec une rapidité qui le sépare nettement, à ce point de vue, des alcools tertiaires saturés. La réaction s'effectue sans qu'il se dégage la moindre trace d'hydrogène, tout au moins dans les conditions de mes expériences où j'employais un excès de linalol (1 mol. 5 de linalol pour 1 atome de sodium). Le dérivé sodé traité par l'eau régénère le linalol et un carbure de formule $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$. La formule suivante rend compte de la réaction réductrice (1).



La réduction du linalol à l'état de carbure $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$ n'est pas un fait nouveau ; on sait en effet que lorsqu'on prépare le linalol sodé d'après l'équation :



une partie seulement de l'hydrogène formé se dégage ; le reste transforme le linalol en un carbure $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$ connu sous le nom de linalolène. L'action du sodammonium et celle du sodium métallique sur le linalol est donc tout à fait comparable à celle que j'ai signalée à propos de l'alcool allylique, l'ammonium alcalin se comportant comme un réducteur beaucoup plus énergique que le sodium.

Le linalolène a été découvert par Semmler (1) dans l'action du sodium sur le linalol ; il l'obtient plus avantageusement en effec-

1. Cette équation doit être considérée comme ayant pour but de représenter la formation du carbure $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$. En réalité ce dernier est capable de réagir sur le sodammonium pour donner des produits que je suis en train d'étudier ; ces produits sont des dérivés sodés qui traités par l'eau régénèrent par le carbure.

1. Semmler. (*Berichte deut. chem. ges.*, t. 27, p. 2520).

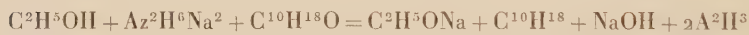
tuant la réduction au moyen de l'alcool absolu et du métal alcalin ou mieux encore en chauffant le linalol en tubes scellés à 220°-230° avec de la poussière de zinc. D'après la formule $C^{10}H^{18}$ trouvée pour ce carbure, Semmler en conclut qu'il doit posséder deux doubles liaisons et une constitution analogue à celle du linalol. Je donnerai plus loin les constantes physiques du carbure obtenu par Semmler pour les comparer à celles du produit que j'ai obtenu.

Préparation du carbure. — La réaction fournie par le sodammonium :



montre que la moitié seulement du linalol employé est transformée en carbure ; dans ce cas, en effet, l'hydrogène naissant est emprunté au linalol lui-même qui est transformé ainsi en linalol sodé.

Afin d'augmenter les rendements, j'ai utilisé une autre source d'hydrogène naissant provenant de l'action d'un alcool sur le sodammonium ; l'alcool absolu, par exemple, convient très bien dans ces conditions. On évite ainsi presque totalement la formation de linalolate de sodium.



Pratiquement on emploiera pour 1 molécule de linalol 4 atomes de sodium et 8 molécules d'alcool absolu.

Le linalol dissous dans l'alcool est introduit, au moyen d'un tube à brome, dans la solution de sodammonium contenue dans un ballon de 1 litre environ jusqu'à décoloration complète. Une fois l'ammoniac évaporé, le dérivé sodé est traité par l'eau et entraîné à la vapeur ; l'alcool passant au début est rectifié soigneusement pour en extraire tout le carbure ; le reste de celui-ci, insoluble dans l'eau qui a distillé, est extrait à l'éther et séché sur du sulfate de sodium anhydre. Le résidu de l'évaporation de l'éther est rectifié une première fois dans le vide ; presque tout passe à la température constante de 61° sous 16 mm., il ne

reste dans le ballon qu'une très faible quantité de linalol non réduit.

La purification finale s'achève en chauffant le carbure avec du sodium vers 160° afin de détruire les dernières traces de linalol. Je donnerai plus loin les constantes physiques de ce carbure ; le rendement est de 90 à 95 pour cent de la théorie.

Analyse

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{18}$
C pour 100	86.89	86,95
H pour 100	13,07	13,05
	<u>99,96</u>	<u>100,00</u>

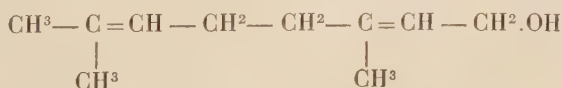
Dérivé bromé. — La formule $C^{10}H^{18}$ indique que ce carbure doit posséder deux doubles liaisons ; en solution acétique il fixe en effet 4 atomes de brome sans dégagement sensible d'acide bromhydrique. Le bromure obtenu est excessivement difficile à faire cristalliser ; le meilleur moyen, pour y arriver, est de précipiter la solution acétique par l'eau, d'extraire à l'éther, d'évaporer celui-ci, et de dissoudre l'huile épaisse ainsi obtenue dans l'alcool absolu. En refroidissant cette solution dans CO_2 solide, on détermine un commencement de cristallisation qui se continue ensuite régulièrement. Après de nombreuses cristallisations dans l'alcool on obtient de magnifiques cristaux fusibles à 92°.

Analyse (Dosage du Brome)

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{18}Br^4$
Br pour cent.....	69,70	69,83

Géranol $C^{10}H^{18}O$.

La formule de constitution du géranol est la suivante :



elle en fait un alcool primaire diéthylénique, le diméthyl-2.6-octadiène 2.6-ol. 8. J'ai employé du géraniol pur régénéré de sa combinaison chlorocalcique ; l'alcool obtenu possédait bien les constantes physiques généralement admises.

Son action sur le sodammonium est un peu moins énergique que celle du linalol ; la décoloration se produit toutefois avec facilité et sans dégagement d'hydrogène, en opérant dans les mêmes conditions que pour le linalol. Le dérivé sodé traité par l'eau régénère le géraniol et un carbure de formule $C^{10}H^{18}$. La réaction du géraniol sur le sodammonium est donc semblable à celle du linalol :



Je n'ai vu mentionné nulle part que le géraniol subisse la réduction indiquée par Semmler pour le linalol, sous l'influence du sodium, du zinc en poussière ou du mélange hydrogénant alcool absolu et sodium, pour donner le carbure correspondant $C^{10}H^{18}$. Le géraniolène de Tiemann (1) n'est en effet qu'un produit de déshydratation du géraniol, ayant pour formule $C^{10}H^{16}$. Les procédés d'hydrogénation par voie catalytique, qui ont pris tant d'extension dans ces dernières années, ont été appliqués au linalol et au géraniol. Quel que soit le catalyseur employé : platine (2), nickel réduit (3) ou palladium réduit (4) les auteurs ont obtenu dans tous les cas, un mélange en proportions variables de l'alcool et du carbure saturé correspondant : tétrahydrolinalol ou tétrahydro-géraniol accompagnés du décane correspondant, le diméthyl-2.6-octane. Aucun d'eux n'a constaté la présence du carbure correspondant diéthylénique $C^{10}H^{18}$.

L'action du sodammonium sur le géraniol est intéressante à un double point de vue puisqu'elle produit une réduction que le sodium seul ne peut donner, et que cette réduction conduit au

1. Tiemann. (*Bull. Soc. Ch.*, t. 9, p. 978).

2. Willstätter. (*Ber. deutsch. ch. g.*, 41, 1908, p. 1478).

3. Enklar (*B. d. ch. g.*, 41, 1908, p. 2083).

4. Ipatiew (*B. d. ch. g.*, 35, 1912, p. 3218).

carbure non saturé correspondant, qui n'avait pas encore été obtenu.

Préparation du carbure. — Elle s'effectue exactement comme il a été dit à propos du linalol.

Analyse

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{18}$
C pour cent	86,88	86,95
H pour cent	13,09	13,05
	99,97	100,00

Dérivé bromé. — Préparé comme il a été dit pour le carbure dérivé du linalol, le tétrabromure se présente en jolis cristaux fusibles à 92°

Analyse (Dosage du Brome).

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{18}Br^4$
Brome pour 100	69,76	69,83

Propriétés des deux carbures obtenus et constitution probable.

Ces deux carbures constituent des liquides mobiles, incolores possédant une odeur agréable, quand ils sont fraîchement distillés. Celui qui dérive du géraniol, en particulier, possède une odeur plus fine rappelant les feuilles de géranium. A l'air, ou dans des flacons mal bouchés, ils finissent à la longue par devenir plus ou moins visqueux et leur odeur devient désagréable.

Les points de fusion des deux tétrabromures obtenus étant les mêmes, on est conduit à admettre l'identité de ces deux dérivés et par suite celle des deux carbures qui leur ont donné naissance. Pour confirmer cette identité des deux bromures, ceux-ci ont été broyés ensemble au mortier ; le point de fusion du mélange a été trouvé le même que celui des deux corps pris séparément $F=92^{\circ}$. Les valeurs trouvées pour les constantes

physiques des deux carbures viennent également à l'appui de cette hypothèse :

Carburé dérivé du Linalol	Carbure dérivé du Géraniol
E = 169-171° sous 764 mm.	E = 169-171° sous 764 mm.
D ₀ = 0,792	D ₀ = 0,791
D ₂₀ = 0,775	D ₂₀ = 0,775
α _D ; inactif	α _D ; inactif
n _D = 1,4482 à 20°	n _D = 1,4492 à 20°

Réfraction moléculaire. — Elle a été calculée par la formule de Brühl pour la raie D :

$$Rm = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{D}$$

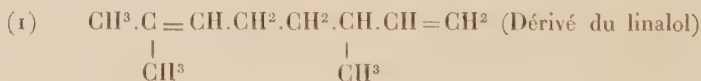
Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ avec 2 doubles liaisons
Carbure du Linalol Rm = 47,68	
Carbure du géraniol . . . Rm = 47,73	Rm = 47,34

Voici, à titre de comparaison les constantes physiques du carbure C¹⁰H¹⁸ que Semmler appelle linalolène :

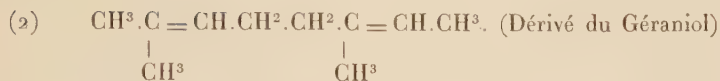
$$\begin{aligned} E &= 165-168^\circ \text{ sous } 760 \text{ mm.} \\ D_{20} &= 0,7882 \\ n &= 1,455 \end{aligned}$$

Dans son mémoire, l'auteur allemand ne parle pas du pouvoir rotatoire ni du dérivé tétrabromé.

Formule de Constitution. — D'après les formules admises aujourd'hui pour le linalol et le géraniol, et si l'on admet l'identité des deux carbures obtenus, on doit choisir entre l'une ou l'autre des deux formules de constitution suivantes :



ou :



Bien que je sois parti d'un linalol actif ($\alpha_D = -11^{\circ}56'$) pour aboutir à un carbure inactif, on ne peut pas conclure à l'absence dans la formule d'un carbone asymétrique, ce qui conduirait au schéma (2), en admettant dans la formule (1) la migration de la double liaison. Etant donné la facilité avec laquelle le linalol se transforme en géraniol, ou en dérivés du géraniol, on serait tenté également d'admettre la formule (2) ; mais la transformation inverse ayant été réalisée, cet argument perd une grande partie de sa valeur.

Afin d'élucider cette question, j'ai essayé d'oxyder les deux carbures par l'acide chromique en solution acétique ; cette oxydation se fait très bien à la température du bain-marie. Dans le cas de la formule (1) on aurait dû obtenir l'acide α -méthylglutarique ; dans le cas de la formule (2), l'acide lévulique.

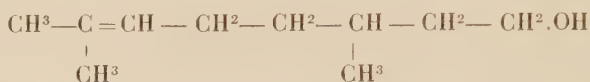
Malheureusement je n'ai rien pu caractériser de net, dans les produits obtenus. D'ailleurs l'obtention d'acide lévulique, dans les deux cas, n'aurait pas permis d'en tirer une conclusion qui fût à l'abri de toute critique, car l'oxydation du géraniol et du linalol a fourni dans certains cas de l'acide lévulique, bien que les deux corps n'aient pas la même constitution.

En outre Tiemann a montré que sous l'action des agents oxydants acides, il se produit souvent dans les combinaisons non saturées des translations de double liaison. Il aurait donc pu se faire que j'obtienne des produits d'oxydation identiques tout en partant de deux corps différents.

Devant cet insuccès, j'ai décidé d'interrompre momentanément cette étude, me bornant à admettre l'identité des carbures obtenus et l'une ou l'autre des deux formules de constitution possibles.

CITRONELLOL ET SODAMMONIUM.

Le citronnellol $C^{10}H^{20}O$ a pour formule de constitution :



C'est un alcool monoéthylénique, le diméthyl-2.6-octène 2-ol 8.

J'avais annoncé ⁽¹⁾ que l'action du sodammonium sur le citronnellol fournit un carbure qui, d'après son analyse, semblait correspondre à la formule $C^{10}H^{20}$. J'ajoutais, dans la même Note, que ce carbure ayant été obtenu en faible quantité, je faisais des réserves au sujet de sa composition et de sa constitution. J'ai reconnu depuis que ce carbure était identique en tous points avec ceux fournis par le linalol et le géraniol ; les constantes physiques sont en effet les mêmes et il donne un tétrabromure fusible à 92° .

Il en résulte que le carbure obtenu était dû à la présence du géraniol qui, comme on le sait, accompagne presque toujours le citronnellol ; cependant j'étais parti d'un citronnellol obtenu par hydrogénation du citronellal et que l'on m'avait affirmé être exempt de géraniol.

Le citronnellol, débarrassé du géraniol par son contact avec le sodammonium qui détruit ce dernier alcool en donnant le carbure $C^{10}H^{18}$, ne fournit pas de carbure par un nouveau traitement au sodammonium ; il se comporte comme un alcool saturé en dégageant tout son hydrogène :



J'ai utilisé cette propriété pour établir un nouveau procédé

1. E. Chablay (*C. R.*, t. 143, p. 123, 1906).

de séparation du géraniol et du citronellol ; cette méthode sera publiée dès qu'elle sera mise au point.

L'exemple du citronellol semble montrer que la réduction observée n'est possible que lorsque la double liaison se trouve au voisinage de la fonction alcool.

QUATRIÈME PARTIE

ACTION DES MÉTAUX-AMMONIUMS SUR LES AMIDES ET LES ÉTHERS-SELS. — APPLICATION A LA PRÉPARATION DES ALCOOLS PRIMAIRES.

CHAPITRE PREMIER

AMIDES.

Bender ⁽¹⁾ a étudié l'action du sodium sur quelques amides en solution dans le benzène ou le xylène. L'acétamide réagit avec dégagement d'hydrogène et d'ammoniac ; les produits obtenus n'ont pas été étudiés. La benzamide traitée dans les mêmes conditions réagit en donnant, suivant les proportions, de la benzamide sodée ou de la dibenzamide sodée.

Franklin ⁽²⁾ a fait réagir l'amidure de potassium sur les amides en solution dans AzH^3 liquide et a obtenu des amides monopotassées. Enfin Titherley ⁽³⁾ a obtenu également des amides sodées par l'action de l'amidure de sodium sur les éthers-sels en présence de benzène comme dissolvant.

L'étude de l'action des métaux-ammoniums sur les amides met de nouveau en relief les propriétés réductrices de ces ammoniums.

1. Bender (*Ber. deutsch. chem. ges.*, t. 23, p. 3033).

2. Franklin (*Am. ch. journ.*, 28, 1902, p. 83-107).

3. Titherley (*Journ. of. ch. soc.*, 8, 1902, p. 1520-1553).

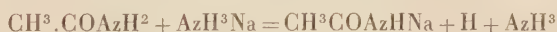
SODAMMONIUM ET ACÉTAMIDE.

L'acétamide, très soluble dans l'ammoniac liquide, décolore instantanément le sodammonium ; au début la solution reste limpide, mais il ne tarde pas à se former un précipité cristallin, blanc, lorsque l'on continue l'introduction de l'ammonium-alcalin. La réaction s'effectue sans dégagement gazeux et le produit solide blanc baigne dans une solution parfaitement limpide et incolore. Si on décante cette solution dans l'autre branche de l'appareil, puis qu'on redistille l'ammoniac sur le produit solide à laver, le résidu de l'évaporation de cet ammoniac est un solide brun-noirâtre, incristallisable, dont je n'ai rien pu tirer.

Le produit solide, peu soluble dans AzH^3 est blanc ; son analyse correspond à la formule de l'acétamide monosodée :

	Trouvé	Calculé pour $\text{CH}^3\text{COAzHNa}$
Na pour cent	28,3	28,4
Az pour cent	17,1	17,2

Le sodammonium réagissant sur l'acétamide donne donc de l'acétamide monosodée avec formation d'hydrogène :



cet hydrogène fournissant ensuite une réaction secondaire dont je n'ai pas poursuivi l'étude.

SODAMMONIUM ET BUTYRAMIDE.

La réaction du sodammonium sur la butyramide s'effectue également sans dégagement gazeux, et un solide parfaitement blanc prend naissance. Traité par l'eau, ce composé régénère la butyramide et fournit en même temps du butanol normal. La

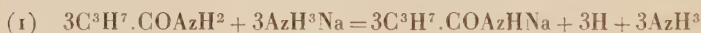
réaction s'effectue dans la proportion de 1 molécule de butyramide pour 1 atome de sodium.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Butyramide employée} \dots\dots\dots 4,369 \text{ millimol.}, \\ \text{Na utilisé} \dots\dots\dots 4,428 \text{ milliat.}, \\ \hline \text{Na} \\ \text{Butyramide} \end{array} \right. = 1,01$$

Pour caractériser nettement le butanol, l'expérience a été faite dans un ballon sur 50 gr. de butyramide normale. On a ainsi recueilli 8 gr. de butanol au lieu de 10 gr. 6 qu'aurait exigés la théorie ; ce butanol bout à 116°, comme l'indiquent les auteurs, et fournit une phényluréthane fondant à 58°, point de fusion de la phényluréthane du butanol normal.

Le mécanisme de la réaction est évidemment le suivant :

1° Formation de butyramide sodée avec mise en liberté d'hydrogène :



2° Réduction, par cet hydrogène naissant, d'une nouvelle molécule d'amide à l'état d'alcool que AzH^3Na transforme en dérivé sodé :



L'ensemble des réactions (1) et (2) donnant la réaction finale :



La solution aqueuse alcaline, obtenue en traitant par l'eau le dérivé sodé, contient toujours une certaine quantité d'acide butyrique provenant de la saponification de la butyramide sodée.

SODAMMONIUM ET ISOVALÉRAMIDE.

Le sodammonium se comporte avec cette amide comme avec la précédente :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Amide employée} \dots\dots\dots 6,318 \text{ millimol.}, \\ \text{Na utilisé} \dots\dots\dots 6,422 \text{ milliat.}, \\ \frac{\text{Na}}{\text{Amide}} = 1,01 \end{array} \right.$$

Ces résultats sont conformes à l'équation :



Le produit sodé, décomposé par l'eau, laisse surnager l'alcool isoamylique facile à reconnaître ; l'isovaléramide obtenue fond à 128-129°. Comme dans le cas précédent, la liqueur aqueuse alcaline contient de l'acide isovalérianique.

CAPRONAMIDE, CAPRYLAMIDE ET SODAMMONIUM

Ces amides sont très peu solubles dans l'ammoniac liquide et ne réagissent, de ce fait, que très lentement sur le sodammonium. Pour cette raison je n'ai pas poursuivi cette étude, qui, d'ailleurs, n'avait été entreprise que dans le but d'expliquer les réactions du sodammonium sur les éthers-sels.

En résumé, si l'on fait exception pour l'acétamide, on peut représenter l'action du sodammonium sur une amide par l'équation générale suivante :



CHAPITRE II

ETHERS-SELS.

En étudiant l'action des métaux-ammoniums sur les éthers-sels, on pouvait s'attendre à obtenir l'une des réactions suivantes :

1° la condensation classique fournissant les éthers-sels des acides β -cétoniques, dont la réaction type, bien connue, est celle qui donne naissance à l'éther acétylacétique, le métal alcalin de l'ammonium entrant seul en réaction ;

2° la formation de composés du type $R - CO - CHOH - R$, que MM. Bouveault et Locquin ⁽¹⁾ ont appelé des acyloïnes. Ces corps résultent, comme on le sait, de l'action du sodium à froid sur un éther-sel en présence d'un dissolvant : éther ou benzène anhydres. On pouvait en effet supposer que AzH^3 liquide qui est un excellent dissolvant pour certains éthers sels, jouerait le même rôle que le benzène ou l'oxyde d'éthyle et que la molécule $Az^2H^6Na^2$, facilement dissociable, agirait ensuite par son sodium ;

3° la formation de carbures d'hydrogène et des amines primaires correspondantes :



en admettant que les éthers-sels des acides organiques se comporteraient comme les éthers chlorhydriques, bromhydriques ou iodhydriques.

En fait, sauf pour les éthers acétiques qui rentrent dans le premier cas envisagé, aucune de ces réactions ne se produit. Dans l'action du sodammonium on obtient l'amide et l'alcool

1. Bouveault et Locquin (*Bull. Soc.*, ch. 3, t. 35, 1906, p. 629).

correspondant à l'acide employé ; la molécule de sodammonium n'agit donc ni comme le sodium seul ni comme l'ammoniac liquide seul, mais bien en vertu de propriétés réductrices spéciales à sa molécule.

SODAMMONIUM ET ACÉTATE D'ÉTHYLE.

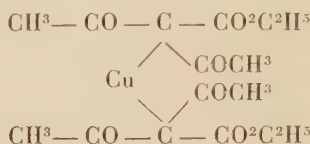
Les éthers-sels dissous dans l'ammoniac liquide décolorent le sodammonium avec formation d'un solide blanc, et sans dégagement gazeux. Dans le cas de l'éther acétique, la détermination du rapport $\frac{\text{Na}}{\text{Ether-Sel}}$ ne m'ayant pas donné de résultats constants, il est impossible de formuler une réaction unique et invariable. Devant ces résultats, je me suis borné à dégager le fait principal de la réaction.

En opérant à -80° , dans un ballon, on décolore une solution de sodammonium en ajoutant l'acétate d'éthyle par petites portions ; on obtient une masse solide très blanche, en suspension dans l'ammoniac. Celui-ci étant évaporé à la température ordinaire, on place le ballon dans une cloche à vide pour enlever les dernières traces d'ammoniac gazeux. Le dérivé sodé est décomposé par un mélange à poids égaux d'eau et d'acide acétique et épuisé à l'éther ; ce dernier étant évaporé on a un résidu qui, soumis à la distillation fractionnée dans le vide, puis à la pression atmosphérique, donne un liquide bouillant à $180-181^{\circ}$ point d'ébullition de l'éther acétylacétique. L'identification de celui-ci a été complétée : 1° par la préparation de son sel de cuivre se présentant en feuillets verts fusibles vers 182° .

Analyse.

	Trouvé Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{O}^6\text{Cu}$	
C pour cent	44,68	44,75
H pour cent	5,66	5,63
Cu pour cent	19,70	19,76

2° En traitant le dérivé sodé en suspension dans l'éther anhydre par le chlorure d'acétyle ; dans ces conditions on a obtenu le dérivé acétylé de l'éther acétylacétique dont le sel de cuivre :



se présente en cristaux bleu pâle fusibles vers 148°.

Analyse.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{22}\text{O}^8\text{Cu}$
C pour 100	47,38	47,33
H pour cent	5,66	5,44
Cu pour 100	15,59	15,58

On voit que la réaction du sodammonium sur l'acétate d'éthyle a fourni la condensation classique conduisant à l'éther acétylacétique, avec cette différence qu'elle s'est effectuée sans dégagement d'hydrogène. Ce dernier a ensuite réagi dans des conditions qui m'ont paru tellement compliquées que je n'ai pas poursuivi cette étude.

J'ai voulu néanmoins me rendre compte si cet hydrogène naissant n'avait pas été utilisé en partie à réduire l'acétate d'éthyle à l'état d'alcool éthylique. Dans ce but j'ai remplacé l'acétate d'éthyle par l'acétate d'isoamyle de façon à pouvoir séparer l'alcool éthylique, s'il se formait, de l'alcool amylique qui prend naissance dans la condensation. Le dérivé sodé a été traité par le chlorure d'acétyle ; il s'est formé, entre autres produits, un mélange d'acétate d'éthyle et d'acétate d'amylic ; celui-ci bouillant à 138-139° et l'acétate d'éthyle à 74° j'ai pu, après plusieurs fractionnements au moyen d'une longue colonne de Vigreux, séparer une quantité suffisante d'acétate d'éthyle pour le caractériser nettement. On peut donc en conclure qu'il y a eu réduction de

l'acide, dont est formé l'éther-sel, mais dans de très faibles proportions.

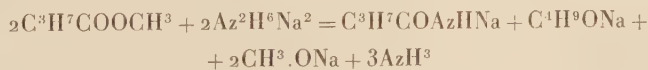
SODAMMONIUM ET BUTYRATE DE MÉTHYLE.

Les résultats sont beaucoup plus nets avec les homologues supérieurs de l'acide acétique. Le butyrate de méthyle normal réagit sur le sodammonium dans les rapports suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Butyrate employé} \dots\dots\dots 12,624 \text{ millimol.,} \\ \text{Sodium} \dots\dots\dots 25,482 \text{ milliat.,} \end{array} \right. \\ \left. \begin{array}{l} \text{Butyrate} \\ \hline \text{Na} \end{array} \right\} = 2,02$$

Le produit solide blanc, décomposé par l'eau glacée, abandonne une huile jaune-clair que l'on extrait à l'éther. Après dessiccation sur SO^4Na^2 anhydre, l'éther est évaporé et le résidu distillé dans le vide au bain-marie ; on obtient un liquide bouillant vers 40° sous 12 mm., et à 116° sous la pression atmosphérique. Combiné à l'isocyanate de phényle, ce liquide donne une phényluréthane fusible à 58° caractéristique du butanol normal.

Ce qui ne distille pas à la température du bain-marie cristallise dans le ballon ; ces cristaux, dissous dans l'alcool et précipités de cette solution par addition d'éther de pétrole, fondent à $114^\circ 5$, point de fusion de la butyramide normale. La formule suivante rend compte de la réaction :



Les rendements en butanol sont presque théoriques ; on trouve dans la solution aqueuse alcaline, à l'état d'acide butyrique une partie de l'amide saponifiée

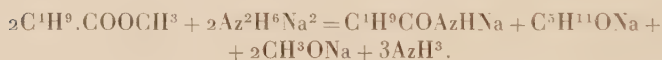
SODAMMONIUM ET ISOVALÉRIANATE DE MÉTHYLE.

Cet éther a été préparé avec un acide isovalérianique bouillant à 172-173° ; l'isovalérianate obtenu bouillait à 116-117° sous la pression atmosphérique. En ajoutant goutte à goutte cet éther à une solution de sodammonium jusqu'à décoloration complète on a trouvé les résultats suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na mis} \dots\dots\dots 3 \text{ gr. } 012 \text{ ou } 0 \text{ at. } 136 \\ \text{Isovalérianate mis} \dots\dots\dots 8 \text{ gr. } 235 \text{ ou } 0 \text{ mol. } 070 \end{array} \right\} \frac{\text{Na}}{\text{Isovalérianate}} = 1,94$$

En opérant comme avec le butyrate, on obtient l'alcool isoamylique bouillant à 128-129°, et l'isovaléramide que l'on précipite de sa solution alcoolique par l'éther de pétrole. Elle se présente en magnifiques cristaux nacrés fusibles à 129°.

La formule suivante rend compte de la réaction :



Comme dans le cas précédent on retrouve, dans la liqueur alcaline, une partie de l'isovaléramide à l'état d'acide isovalérianique.

SODAMMONIUM ET CAPROATE D'ÉTHYLE.

La détermination du rapport entre les quantités de sodium et d'éther réagissant a donné les nombres suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Caproate employé} \dots\dots\dots 17,396 \text{ millimol.}, \\ \text{Na employé} \dots\dots\dots 23,364 \text{ milliat.}, \end{array} \right\} \frac{\text{Na}}{\text{Caproate}} = 1,34$$

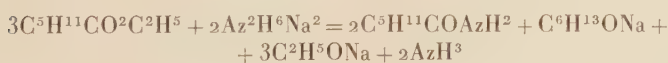
Le caproate d'éthyle dont je me suis servi distillait à 162-165°, tandis que le point d'ébullition du caproate normal est de 167°5 ; dans d'autres cas j'ai utilisé un caproate bouillant à 156-158°. Ces différences dans les points d'ébullition indiquent qu'on était en présence de plusieurs éthers, correspondant à des mélanges de divers acides caproïques, probablement un mélange d'acide caproïque normal et d'acide isobutylacétique $(CH^3)^2 = CHI.CH^2.CH^2.COOH$ constituant l'acide caproïque de fermentation. Dans ces conditions j'ai obtenu toujours un mélange de capronamides dont le point de fusion se rapprochait tantôt de celui de la capronamide normale $F = 100^\circ$ tantôt de celui de l'isobutylacétamide $F = 120^\circ$. L'analyse de ces composés correspond d'ailleurs à la formule brute d'une capronamide.

Trouvé : Azote pour cent : 12,06 Calculé pour $C^6H^{11}OAzH^2$: 12,17

De même l'hexanol obtenu bouillant à 152-156° devait être un mélange d'hexanol normal $E = 157-158^\circ$ et d'isobutyléthanol bouillant vers 147-148° ; l'analyse correspond bien à la formule brute $C^6H^{14}O$:

Trouvé : C = 70,44 et H = 13,92 Calculé : C = 70,51 et H = 13,81

Le rapport trouvé 1,34 correspondrait à l'équation :



en admettant que l'amide n'est pas à l'état de dérivé sodé ; cette hypothèse est admissible étant donné que le sodammonium réagit sur la capronamide avec une extrême lenteur.

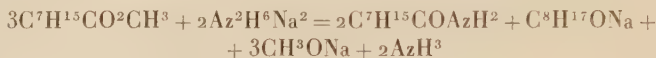
SODAMMONIUM ET CAPRYLATE DE MÉTHYLE.

Le caprylate normal de méthyle, préparé au laboratoire de M. Bouveault, provenait d'un acide caprylique normal extrait du beurre de coco. Comme dans le cas précédent le rapport en-

tre le sodium et le caprylate ayant réagi a été trouvé égal à 1,36 au lieu de 1,33.

L'octanol obtenu bouillait à 98° sous 19 mm. et à 191-192° sous 770 mm.

La caprylamide se présente en aiguilles ou en lamelles fondant à 106°, point de fusion de la caprylamide normale. Ces résultats peuvent se traduire par l'équation suivante :



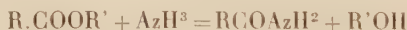
Mécanisme de ces réactions. — Cette formation d'amide produite par l'action du sodammonium sur un éther-sel en présence d'un grand excès d'ammoniac liquide, peut paraître au premier abord toute naturelle à cause de la réaction bien connue :



Néanmoins dans les conditions de mes expériences (— 50°), cette réaction ne se produit pas ; je l'ai vérifié en dissolvant du butyrate et de l'isovalérianate de méthyle dans un grand excès d' AzH^3 liquide et laissant en contact une journée, c'est-à-dire pendant un temps beaucoup plus long que ne dure une expérience avec $\text{Az}^2\text{H}^6\text{Na}^2$. Dans les deux cas je n'ai pas constaté la moindre trace d'amide ; il est donc bien évident que la formation d'amide est due encore aux propriétés particulières à la molécule d'ammonium alcalin.

Pour expliquer ces réactions deux hypothèses peuvent intervenir :

1^{re} hypothèse. — Meyer (1) a montré que la réaction :



était une réaction réversible, ayant par conséquent peu de tendance à se produire ; elle n'est en effet rapide qu'avec les éthers

1. Meyer (*D. ch. ges.*, t. 22, p. 24).

facilement saponifiables. Dès lors il me semble que cette réaction pourrait être obtenue, même à la température ordinaire, si l'on faisait passer l'alcool $R'OH$ à l'état d'alcoolate $R'ONa$. L'ammoniac liquide ne réagit pas à -50° , mais on peut très bien admettre que $Az^2H^6Na^2$ apportant l'élément nécessaire à la formation d'alcoolate soit capable de produire la transformation :

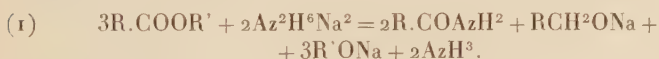


par suite de la chaleur dégagée par la formation du composé $R'ONa$.

L'hydrogène naissant ainsi formé réagirait ensuite sur une nouvelle molécule d'éther-sel pour la réduire à l'état d'alcool :



l'ensemble des réactions (a) et (b) donnant la réaction finale :



2^e hypothèse. — On peut admettre également que l'hydrogénation est due à la transformation du sodammonium en amidure et que celui-ci réagit sur l'éther-sel pour le transformer en amide :



l'ensemble de ces deux réactions conduisant à l'équation (1) trouvée dans le premier cas. Cette hypothèse est légitime, car j'ai obtenu la butyramide et la capronamide en traitant le butyrate de méthyle et le caproate d'éthyle par AzH^2Na en présence d' AzH^3 liquide.

CHAPITRE III

APPLICATION A LA PRÉPARATION DES ALCOOLS PRIMAIRES

MM. Bouveault et Blanc (1) ont indiqué un excellent procédé de préparation des alcools primaires basé sur la réduction des éthers-sels au moyen de l'alcool absolu et du sodium.

L'action de $\text{Az}^2\text{H}^6\text{Na}^2$ sur les éthers-sels et les amides montre que dans les conditions de mes expériences, la réduction de ces composés s'effectue avec la plus grande facilité. Si l'on considère les équations traduisant l'action du sodammonium sur les éthers-sels :



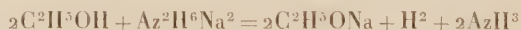
ou :



on voit que le rendement en alcool $\text{R.CH}^2\text{OH}$ ne peut être que la moitié, ou au plus le tiers de l'éther-sel employé. Si donc on se propose comme but la préparation des alcools primaires, on devra chercher à en augmenter le rendement par l'emploi d'une réaction supplémentaire capable de fournir l'hydrogène naissant nécessaire à la réduction de l'amide à l'état d'alcool correspondant :



La réaction de l'alcool absolu sur le sodammonium répond parfaitement à cette nécessité :

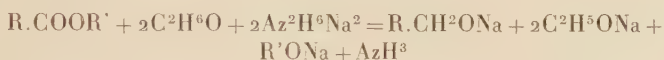


Dans ces conditions on évite presque complètement la forma-

1. Bouveault et Blanc (*Bull. soc. ch.*, t. 31, 1904, p. 666 et 1203).

tion d'amides et on obtient les alcools primaires avec de bons rendements.

Mode opératoire. — Dans un ballon de 1 litre environ, on introduit du sodium en fils sur lequel on verse de 200 à 300 cc. d' AzH^3 liquide. Ce ballon étant refroidi à -50 ou -60° on fait couler, au moyen d'un entonnoir à brome, l'éther-sel à réduire dissous dans l'alcool absolu et dans les proportions indiquées par la réaction :



Pratiquement il sera bon de mettre deux fois plus d'alcool que ne l'indique cette formule. On obtient ainsi très rapidement la décoloration de la solution bleue de sodammonium. Une fois AzH^3 évaporé, il reste dans le ballon une masse solide blanche formée d'alcools sodés que l'on décompose par l'eau. On en retire ensuite l'alcool RCH^2OH par entraînement à la vapeur et distillation fractionnée, comme il est dit dans le procédé Bouveault et Blanc. J'ai pu réduire de cette façon : 1° des éthers-sels d'acides monobasiques saturés, de la série grasse ; 2° des éthers-sels d'acides bibasiques ; 3° des éthers-sels de la série aromatique possédant une chaîne latérale saturée ou non.

ETHERS-SELS D'ACIDES MONOBASIQUES.

Je me bornerai à donner les constantes physiques et l'analyse des produits obtenus, ces derniers étant bien connus.

Butyrate de méthyle normal. — Fournit le butanol avec un rendement de 49 pour cent : $E = 116^\circ$. Phényluréthane $F = 57^\circ$.

Trouvé : C = 64,68 ; H = 13,69.

Calculé pour $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$: C = 64,8 ; H = 13,6.

Caproate d'éthyle. — Fournit un hexanol bouillant de 152 à 156° au sujet duquel il y a lieu de faire les remarques formulées page 139. Rendement : 77 pour cent de la théorie.

Heptylate de méthyle. — Fournit facilement l'heptanol normal avec un rendement de 78 pour cent : $E = 175^{\circ} - 176^{\circ}$.

Calculé pour $C^7H^{16}O$: $C = 72,33$; $H = 13,88$

Trouvé pour 100 : $C = 72,26$; $H = 13,92$

Caprylate de méthyle. — Le rendement en octanol est de 75 pour cent : $E = 191^{\circ} - 192^{\circ}$ sous 770 mm. Phénylurétrane $F = 74^{\circ} 2$.

Trouvé pour cent : $C = 73,6$; $H = 13,98$

Calculé pour $C^8H^{18}O$: $C = 73,76$; $H = 13,93$

Laurate de Méthyle $CH^3(CH^2)^{10}COOCH^3$. — Cet éther fournit le dodécanol normal avec un rendement de 40 pour cent : $E = 145^{\circ}$ sous 15 mm. 5 ; $F = 24^{\circ}$.

Trouvé pour cent : $C = 77,22$; $H = 14,12$

Calculé pour $C^{12}H^{26}O$: $C = 77,33$; $H = 14,07$

Myristate de Méthyle $CH^3(CH^2)^{12}COOCH^3$. — L'alcool tétradécylique ou tétradécanol normal obtenu avec un rendement de 38 pour cent présente les propriétés du produit préparé par M. Krafft (*Ber. d. deutsch. ch. g. t.* 16, p. 1720) : $E = 170^{\circ}$ sous 15 mm. ; $F = 38^{\circ}$.

Trouvé pour cent : $C = 78,29$; $H = 14,17$

Calculé pour $C^{14}H^{30}O$: $C = 78,41$; $H = 14,11$

Palmitate de Méthyle $CH^3(CH^2)^{14}COOCH^3$. — Cet éther fournit l'alcool hexadécylique avec un rendement de 34 pour cent. Il bout vers 190° sous 14 mm. et fond à 50° environ.

Calculé pour $C^{16}H^{34}O$: $C = 79,25$; $H = 14,14$

Trouvé : $C = 79,15$; $H = 14,22$

Le laurate, le myristate et le palmitate de méthyle ont été préparés au laboratoire de Chimie Organique de la Sorbonne ; ils m'ont été donnés par M. Haller à qui j'adresse tous mes remerciements.

ETHERS-SELS D'ACIDES BIBASIQUES.

Avec les éthers-sels d'acides bibasiques $\text{COOR}'\cdot(\text{CH}_2)^n$. COOR' substitués ou non dans la chaîne latérale, j'ai constaté que les deux groupements ($-\text{COOR}'$) sont réduits pour fournir les glycols biprimaires correspondants.

Sébate de méthyle $\text{COOCH}_3\cdot(\text{CH}_2)^8\cdot\text{COOCH}_3$. — Cet éther fournit le décanediol-1,10 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot(\text{CH}_2)^8\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ se présentant en magnifiques cristaux fusibles à $71^\circ 5$.

Trouvé pour cent : C = 68,86 ; H = 12,64

Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O}^2$: C = 68,9 ; H = 12,6

α-α-Diméthylglutarate de méthyle $\text{COOCH}_3\cdot\text{C}(\text{CH}_3)^2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOCH}_3$. Cet éther m'a été fourni obligeamment par M. Blanc ; il donne le glycol correspondant ou α-α-diméthylpentanediol 1,5 :



liquide incolore bouillant à 135° sous 17 mm. et décrit par MM. Bouveault et Blanc.

Trouvé pour 100 : C = 70,58 ; H = 13,74

Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{16}\text{O}^2$: C = 70,6 ; H = 13,7

ETHERS-SELS DONT L'ACIDE CONTIENT UN RADICAL AROMATIQUE.

Phénylacétate d'Ethyle $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$. — Cet éther se comporte exactement comme ses homologues de la série grasse ; on obtient sans difficulté l'alcool phényléthylique dont l'odeur rappelle celle de l'eau de roses.

Trouvé pour cent : C = 78,59 ; H = 8,29

Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}$: C = 78,63 ; H = 8,25

Cinnamate de Méthyle $C^6H^5.CH=CH.COOC^1H^3$. — Cet éther fournit non pas l'alcool cinnamique, mais l'alcool phénylpropylique $C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^2OH$, par suite de l'hydrogénation de la double liaison. Ce fait d'ailleurs a été observé par MM. Bouveault et Blanc (*loc. cit.*) lorsqu'ils ont appliqué leur méthode d'hydrogénation au cinnamate de méthyle ; par Fittig et Rügheimer (*loc. cit.*) dans l'action de l'amalgame de sodium sur l'alcool cinnamique et par moi-même dans l'action du sodammonium sur l'alcool cinnamique :

Trouvé : C=79,12 ; H=8,91

Calculé pour $C^9H^{12}O$: C=79,41 ; H=8,82

Ces quelques exemples sont suffisants pour montrer que l'on peut réduire les éthers-sels au moyen de l'alcool absolu et du sodammonium, dans les mêmes conditions que dans le procédé Bouveault et Blanc. Ces savants ayant généralisé leur méthode en réduisant les éthers des acides possédant des fonctions étheroxyde ou acétal et les éthers des acides-alcools et des acides cétoniques il m'a paru inutile de poursuivre cette étude qui, vraisemblablement conduirait aux mêmes résultats.

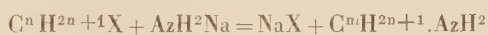
CONCLUSIONS

Les résultats auxquels je suis parvenu au cours de ce travail peuvent se résumer comme il suit :

1° Les métaux-ammoniums se comportent comme hydrogénants vis-à-vis des dérivés halogénés monosubstitués des carbures saturés et régénèrent ce carbure, par suite de leur transformation en amidure :



J'ai montré que cet amidure de sodium peut réagir sur les mêmes dérivés halogénés pour fournir l'amine primaire et le carbure éthylénique correspondants :



cette dernière réaction, analogue à celle que fournit KOH alcoolique, peut être considérée comme un mode de synthèse des carbures éthyléniques.

2° Vis-à-vis des dérivés halogénés bisubstitués du type R.CHX.CH²X où R peut être un atome d'hydrogène, les métaux-ammoniums agissent uniquement par le métal alcalin dont ils sont formés, en donnant le carbure éthylénique correspondant :



Vis-à-vis des dérivés bisubstitués du type R.CHX², où R peut être un atome d'hydrogène, ils se comportent comme hydrogénants et régénèrent le carbure saturé :



Cette dernière réaction étant toujours accompagnée de la formation du carbure éthylénique correspondant, sauf dans le cas où R est un atome d'hydrogène.

3° La facilité avec laquelle les ammoniums alcalins enlèvent l'halogène contenu dans une molécule organique, m'a conduit à établir une nouvelle méthode de dosage des halogènes pouvant remplacer avantageusement les méthodes classiques habituellement employées.

4° L'action des métaux-ammoniums sur les alcools saturés de la série grasse m'a permis de généraliser le mode de préparation des alcoolates alcalins qui peuvent désormais s'obtenir facilement, qu'il s'agisse d'un monoalcool ou d'un polyalcool. L'emploi des ammoniums alcalino-terreux m'a fourni les alcoolates correspondants qui n'avaient jamais été obtenus à l'état de pureté.

5° J'ai utilisé les propriétés ionisantes de l'ammoniac liquide pour produire des doubles décompositions entre les alcoolates alcalins et un sel métallique, ce qui m'a permis d'obtenir un certain nombre de nouveaux alcoolates : alcalino-terreux, plomb, thallium.

6° Vis-à-vis des alcools mono et diéthyléniques de la série grasse, le sodammonium s'est comporté comme un réducteur énergétique, transformant la fonction alcool en fonction carbure d'hydrogène, tout en respectant les liaisons éthyléniques. L'alcool allylique m'a fourni, de ce fait, un nouveau mode de formation et de préparation du propylène ; le linalol et le géraniol ont fourni un même carbure diéthylénique, résultat nouveau confirmant une fois de plus les analogies étroites qui existent entre ces alcools si importants.

7° Le rôle réducteur des métaux-ammoniums s'est encore révélé dans leur action sur les amides et les éthers-sels qui ont été transformés en alcools primaires correspondants. Cette propriété

m'a permis de préparer à froid les alcools primaires obtenus par la méthode classique de MM. Bouveault et Blanc.

Ces quelques exemples montrent surabondamment tout le parti que l'on peut tirer de l'emploi des métaux-ammoniums et des propriétés ionisantes de l'ammoniac liquide, en Chimie Organique. Cette étude, que j'ai bien l'intention de poursuivre, me fournira encore, je l'espère, des résultats intéressants.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

Considérations générales sur les métaux-ammoniums.....	1
Formules de Constitution des métaux-ammoniums.....	5

PREMIERE PARTIE

Préparation et Liquéfaction du gaz ammoniac	8
Méthodes générales et Appareils employés	12
Manipulation des métaux alcalins	15

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I. — Dérivés halogénés monosubstitués des carbures forméniques.

1. — Sodammonium et chlorure de méthyle.....	18
2. — Sodammonium et iodure de méthyle.....	25
3. — Action de l'amidure de Sodium sur les halogénés alcoo- liques	29
4. — Sodammonium et iodure d'éthyle	35
5. — Sodammonium et iodure de propyle	39
6. — Sodammonium et chlorure de propyle	39
7. — Sodammonium et iodure d'isobutyle	42
8. — Sodammonium et chlorure d'isobutyle	42
9. — Sodammonium et iodure d'isoamyle	45
10. — Sodammonium et chlorure d'isoamyle	45
11. — Sodammonium et iodure d'hexyle	47
12. — Sodammonium et iodure d'octyle	49

CHAPITRE II. — Dérivés halogénés bisubstitués des carbures forméniques.

1. — Sodammonium et chlorure d'éthylène	51
2. — Sodammonium et bromure de propylène	53
3. — Sodammonium et bromure d'isobutylène.....	54
4. — Sodammonium et chlorure de méthylène	55

	PAGES
5. — Sodammonium et chlorure d'éthylidène	57
6. — Sodammonium et méthylchloracétol	58

CHAPITRE III. — **Application des métaux-ammoniums. — Nouvelle méthode de dosage des halogènes dans les composés organiques.**

1. — Principe de la méthode	61
2. — Mode opératoire	61
3. — Résultats expérimentaux	66

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE I. — **Alcoolates alcalins dérivés des monoalcools.**

1. — Alcoolates de Sodium	74
2. — Alcoolates de Potassium	75
3. — Alcoolates de Lithium	76

CHAPITRE II. — **Alcoolates alcalins dérivés des Polyalcools.**

1. — Alcoolates alcalins dérivés du glycol	81
2. — Alcoolates alcalins dérivés de l'érythrite	87
3. — Alcoolates alcalins dérivés de la mannite	90

CHAPITRE III. — **Application des Alcoolates alcalins à la préparation des Alcoolates métalliques. — Dérivés des Monoalcools.**

1. — Principe de la méthode	95
2. — Alcoolates de Calcium	96
3. — Alcoolates de Baryum	100
4. — Alcoolates de Strontium	102
5. — Alcoolates de Plomb	103
6. — Alcoolates de Thallium	106

CHAPITRE IV. — **Alcoolates métalliques dérivés des Polyalcools.**

1. — Glycol-Alcoolate de Calcium	110
2. — Glycol-Alcoolate de Plomb	112
3. — Glycol-Alcoolate de Thallium	113
4. — Erythrite-alcoolate de Calcium	115
5. — Mannite-alcoolate de Thallium	116

CHAPITRE V. — **Action des métaux-ammoniums sur les alcools non saturés de la série grasse.**

1. — Sodammonium et Alcool allylique	117
2. — Sodammonium et Alcool cinnamique	119
3. — Sodammonium et Linalol	120
4. — Sodammonium et Géraniol	123
5. — Sodammonium et Citronellol	128

QUATRIÈME PARTIE

CHAPITRE I. — Action du Sodammonium sur les Amides.

1. — Sodammonium et Acétamide	131
2. — Sodammonium et Butyramide	131
3. — Sodammonium et Isovaléramide	133
4. — Capronamide, Caprylamide et Sodammonium.....	133

CHAPITRE II. — Action du Sodammonium sur les Ethers-Sels.

1. — Acétate d'éthyle	135
2. — Butyrate de Méthyle	137
3. — Isovalériate de Méthyle	138
4. — Caproate d'éthyle	138
5. — Caprylate de Méthyle	139

CHAPITRE III. — Application à la préparation des alcools primaires.

1. — Réduction d'éthers-sels d'acides monobasiques : Butanol normal, Hexanol, Octanol, Dodécanol, Tétradécanol, Hexadécanol	143
2. — Réduction d'Ethers-sels d'acide bibasiques : Décanediol-1,10 ; 2-2 diméthyl-pentenediol	145
3. — Réduction d'éthers-sels dont l'acide contient un radical aromatique : Alcool Phényléthylique, Alcool Phénylpropylique	145

CONCLUSIONS GENERALES	147
-----------------------------	-----

